

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-110592
 (43)Date of publication of application : 28.04.1997

(51)Int.Cl. C30B 29/06
 C01G 1/00
 C01G 3/00
 C30B 29/22
 H01L 27/108
 H01L 21/8242
 H01L 39/02
 H01L 39/24
 // H01L 21/316

(21)Application number : 08-217884 (71)Applicant : TDK CORP
 (22)Date of filing : 31.07.1996 (72)Inventor : YANO YOSHIHIKO
 NOGUCHI TAKAO

(30)Priority
 Priority number : 07219850 Priority date : 04.08.1995 Priority country : JP

(54) THIN LAMINATED FILM, SUBSTRATE FOR ELECTRONIC DEVICE, ELECTRONIC DEVICE AND PRODUCTION OF THIN LAMINATED FILM**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a C surface-singly oriented epitaxial film by forming a perovskite type or tungsten bronze type dielectric material film on a thin film consisting mainly of ZrO₂ and formed on a semiconductor single crystal substrate.

SOLUTION: One or more epitaxial thin films containing zirconium oxide or the zirconium oxide stabilized with a rare earth metal element (including Sc and Y) are formed on a silicon single crystal substrate having e.g. a Si (100) surface on the surface. An epitaxial film of perovskite type or tungsten bronze type dielectric material is formed on the oxide thin film. Thereby, the laminated thin film formed from the perovskite type or tungsten bronze type dielectric substance and having an oriented thin film subjected to a C surface single orientation in parallel to the flat surface of the substrate, and an electronic device substrate provided with the laminated thin film, and an electronic device provided with the laminated thin film are obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.08.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3310881

[Date of registration] 24.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision] 2001-16239

[of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 13.09.2001

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-110592

(43)公開日 平成9年(1997)4月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 30 B 29/06	504		C 30 B 29/06	504 A
C 01 G 1/00			C 01 G 1/00	S
3/00	ZAA		3/00	ZAA
C 30 B 29/22	501		C 30 B 29/22	501 Z
H 01 L 27/108			H 01 L 39/02	ZAAW

審査請求 未請求 請求項の数41 FD (全33頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平8-217884	(71)出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋一丁目13番1号
(22)出願日	平成8年(1996)7月31日	(72)発明者	矢野 義彦 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ ーディーケイ株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平7-219850	(72)発明者	野口 隆男 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ ーディーケイ株式会社内
(32)優先日	平7(1995)8月4日	(74)代理人	弁理士 石井 陽一
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

(54)【発明の名称】 積層薄膜、電子デバイス用基板、電子デバイスおよび積層薄膜の製造方法

(57)【要約】

【課題】 c面単一配向の単純ペロブスカイト型またはタンクステンブロンズ型の材料から構成されるc面単一配向薄膜を有する積層薄膜、この積層薄膜を備えた電子デバイス用基板、電子デバイスおよび前記積層薄膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 半導体単結晶基板上に酸化物薄膜が形成されており、この酸化物薄膜は酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素 (ScおよびYを含む) により安定化された酸化ジルコニウムを主成分としたエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含み、この酸化物薄膜上にペロブスカイト型またはタンクステンブロンズ型の誘電体材料で形成され、基板表面と平行にc面単一配向した配向薄膜を備える積層薄膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体単結晶基板上に酸化物薄膜が形成されており、この酸化物薄膜は酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素（S c およびYを含む）により安定化された酸化ジルコニウムを主成分としたエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含み、この酸化物薄膜上にペロブスカイト型またはタングステンプロンズ型の誘電体材料で形成され、基板表面と平行にc面单一配向した配向薄膜を備える積層薄膜。

【請求項2】 前記ペロブスカイト型またはタングステンプロンズ型の誘電体材料が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ジルコンチタン酸鉛（P Z T）、ニオブ酸ストロンチウムバリウム（S B N）またはニオブ酸バリウム鉛（P B N）である請求項1の積層薄膜。

【請求項3】 前記配向薄膜がエピタキシャル膜である請求項1または2の積層薄膜。

【請求項4】 前記半導体単結晶基板がS i（100）面を表面に有するS i単結晶基板であって、前記配向薄膜とS i単結晶基板の結晶軸方位関係がペロブスカイトまたはタングステンプロンズ[100]//S i[010]である請求項3の積層薄膜。

【請求項5】 S i（100）面を表面に有するS i単結晶で形成されたS i単結晶基板上に、ペロブスカイト型またはタングステンプロンズ型の材料で形成され、エピタキシャル膜であり、結晶軸方位関係がペロブスカイトまたはタングステンプロンズ[100]//S i[010]である配向薄膜を備える積層薄膜。

【請求項6】 前記ペロブスカイト型またはタングステンプロンズ型の材料が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ジルコンチタン酸鉛（P Z T）、ニオブ酸ストロンチウムバリウム（S B N）またはニオブ酸バリウム鉛（P B N）である請求項5の積層薄膜。

【請求項7】 前記S i単結晶基板と配向薄膜との間に酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素（S c およびYを含む）により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む酸化物薄膜が介設されている請求項5または6の積層薄膜。

【請求項8】 半導体単結晶基板上に、タングステンプロンズ型材料で形成されたエピタキシャル膜である配向薄膜を備える積層薄膜。

【請求項9】 前記タングステンプロンズ型材料が、ニオブ酸ストロンチウムバリウム（S B N）またはニオブ酸バリウム鉛（P B N）である請求項8の積層薄膜。

【請求項10】 前記半導体単結晶基板が、S i（100）面を表面に有するS i単結晶基板である請求項8または9の積層薄膜。

【請求項11】 前記半導体単結晶基板と配向薄膜との間に、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素（S c およびYを含む）により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む

酸化物薄膜が介設されている請求項8～10のいずれかの積層薄膜。

【請求項12】 酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素（S c およびYを含む）により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とし、半導体単結晶基板上に形成された第1のエピタキシャル膜と、この第1のエピタキシャル膜上に直接形成されたペロブスカイト型材料による第2のエピタキシャル膜である配向薄膜とを含む酸化物薄膜を有する積層薄膜。

10 【請求項13】 前記第2のエピタキシャル膜のペロブスカイト型材料が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムまたはこれらの固溶体を主成分とする請求項12の積層薄膜。

【請求項14】 前記半導体単結晶基板がS i（100）面を表面に有するS i単結晶基板であって、このS i単結晶基板と配向薄膜の結晶軸方位関係がペロブスカイト[100]//S i[010]である請求項12または13の積層薄膜。

15 【請求項15】 S i（100）面を表面に有するS i単結晶基板上に、金属または導電性酸化物で形成され、基板表面と平行にc面またはa面单一配向したエピタキシャル膜である導電性配向薄膜を備える積層薄膜。

【請求項16】 前記金属がP t、I r、O s、R e、P d、R hおよびR uのうちの少なくとも1種を含む金属であり、前記導電性酸化物がI nを含む酸化物またはペロブスカイト酸化物である請求項15の積層薄膜。

20 【請求項17】 前記S i単結晶基板と導電性配向薄膜との間に、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素（S c およびYを含む）により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む酸化物薄膜が介設されている請求項15または16の積層薄膜。

【請求項18】 S i（100）面を表面に有するS i単結晶基板上に、金属または導電性酸化物で形成され、基板表面と平行にc面またはa面单一配向したエピタキシャル膜である導電性配向薄膜、およびこの導電性配向薄膜上に、ペロブスカイト型またはタングステンプロンズ型材料により形成された配向薄膜を備える積層薄膜。

25 【請求項19】 前記金属がP t、I r、O s、R e、P d、R hおよびR uのうちの少なくとも1種を含む金属であり、前記導電性酸化物がI nを含む酸化物またはペロブスカイト酸化物である請求項18の積層薄膜。

【請求項20】 前記配向薄膜のペロブスカイト型またはタングステンプロンズ型材料が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ジルコンチタン酸鉛（P Z T）、ニオブ酸ストロンチウムバリウム（S B N）またはニオブ酸バリウム鉛（P B N）である請求項18または19の積層薄膜。

30 【請求項21】 前記配向薄膜がエピタキシャル膜である請求項18～20のいずれかの積層薄膜。

【請求項 22】 前記 S i 基板と配向薄膜の結晶軸方位関係がペロブスカイトまたはタングステンプロンズ [1 0 0] //S i [0 1 0] である請求項 21 の積層薄膜。

【請求項 23】 前記 S i 単結晶基板、導電性配向薄膜および配向薄膜の間の面方位関係が、ペロブスカイトまたはタングステンプロンズ (0 0 1) //導電性薄膜 (0 0 1) //S i (1 0 0) である請求項 18 ~ 22 のいずれかの積層薄膜。

【請求項 24】 前記 S i 単結晶基板と導電性配向薄膜との間に、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素 (S c および Y を含む) により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも 1 層含む酸化物薄膜を介設した請求項 18 ~ 23 のいずれかの積層薄膜。

【請求項 25】 前記酸化物薄膜の酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素 (S c および Y を含む) により安定化された酸化ジルコニウムの組成が $Z_{r1-x}R_xO_{2-\delta}$ (ここで、R は S c および Y を含む希土類金属元素であり、 $x = 0 \sim 0.75$ 、 $\delta = 0 \sim 0.5$ である) である請求項 1 ~ 5、7、11、12 ~ 14、17、24 のいずれかの積層薄膜。

【請求項 26】 前記酸化物薄膜の酸化ジルコニウムが、酸素をのぞく構成元素のみに換算して Z_r を 9.3 mol % 以上含有する請求項 1 ~ 5、7、11、12 ~ 14、17、24 ~ 25 のいずれかの積層薄膜。

【請求項 27】 前記酸化物薄膜の (0 0 2) 反射のロシキングカーブの半值幅が 1.5° 以下である請求項 1 ~ 5、7、11、12 ~ 14、17、24 ~ 26 のいずれかの積層薄膜。

【請求項 28】 前記酸化物薄膜の表面のすくなくとも 80% が、基準長さ 500 nm での十点平均粗さ R_z が 2 nm 以下である請求項 1 ~ 5、7、11、12 ~ 14、17、24 ~ 27 のいずれかの積層薄膜。

【請求項 29】 前記酸化物薄膜が、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素 (S c および Y を含む) で安定化された酸化ジルコニウムを主成分とする第 1 のエピタキシャル膜と、その上に形成されたペロブスカイト型材料による第 2 のエピタキシャル膜を少なくとも含む請求項 1 ~ 5、7、11、17、24 ~ 28 のいずれかの積層薄膜。

【請求項 30】 前記第 2 のエピタキシャル膜のペロブスカイト型材料が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムまたはこれらの固溶体を主成分とする請求項 29 の積層薄膜。

【請求項 31】 前記 S i 単結晶基板と、前記ペロブスカイト型材料による第 2 のエピタキシャル膜の結晶軸方位関係がペロブスカイト [1 0 0] //S i [0 1 0] である請求項 29 または 30 の積層薄膜。

【請求項 32】 請求項 1 ~ 31 のいずれかの積層薄膜を備える電子デバイス用基板。

【請求項 33】 請求項 1 ~ 31 のいずれかの積層薄膜を備える電子デバイス。

【請求項 34】 S i 単結晶基板、この S i 単結晶基板上に、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素 (S c および Y を含む) により安定化された酸化ジルコニウムで形成された酸化物薄膜と、この酸化物薄膜上に、ペロブスカイト型またはタングステンプロンズ型材料で形成された配向薄膜とを備える積層薄膜の製造方法であって、真空槽内で、S i 単結晶基板の加熱、真空槽内への酸化性ガスの導入、および Z_r または Z_r と少なくとも 1 種の希土類金属元素 (S c および Y を含む) の単結晶基板表面への蒸発による供給を行い、前記単結晶基板の表面に、前記酸化物薄膜をエピタキシャル成長させての単一配向エピタキシャル膜を形成し、これを前記酸化物薄膜とする積層薄膜の製造方法。

【請求項 35】 前記酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素 (S c および Y を含む) により安定化された酸化ジルコニウムが、 $Z_{r1-x}R_xO_{2-\delta}$ (ここで、R は S c および Y を含む希土類金属元素であり、 $x = 0 \sim 0.75$ である。また、 $\delta = 0 \sim 0.5$ である。) の組成のものである請求項 34 の積層薄膜の製造方法。

【請求項 36】 前記 S i 単結晶基板として、基板表面に、 Z_r または Z_r および少くとも 1 種の希土類金属元素 (S c および Y を含む) と、酸素とにより形成された 1×1 の表面構造を有する S i 表面処理基板を用いる請求項 34 または 35 の積層薄膜の製造方法。

【請求項 37】 前記 S i 表面処理基板が、S i 単結晶基板表面に厚さ 0.2 ~ 1.0 nm の S i 酸化物層を形成し、この後、基板温度を 600 ~ 1200 °C に設定するとともに、真空槽内に酸化性ガスを導入して、少なくとも基板近傍の雰囲気の酸素分圧を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ Torr とし、この状態で、前記 S i 酸化物層が形成された基板表面に、 Z_r または Z_r と少なくとも 1 種の希土類金属元素 (S c および Y を含む) とを蒸発させて供給することにより得られたものである請求項 36 の積層薄膜の製造方法。

【請求項 38】 前記 S i 酸化物層を形成する際、酸化性ガスを導入した真空槽内で、S i 単結晶基板を 300 ~ 700 °C に加熱し、真空槽内の少くとも基板近傍の雰囲気の酸素分圧を 1×10^{-4} Torr 以上として、S i 酸化物層を形成する請求項 37 の積層薄膜の製造方法。

【請求項 39】 前記 S i 単結晶基板の表面に、その近傍から酸化性ガスを噴射し、この S i 単結晶基板近傍だけ他の部分より酸化性ガス分圧の高い雰囲気を作る請求項 34 ~ 38 のいずれかの積層薄膜の製造方法。

【請求項 40】 前記 S i 単結晶基板を、基板表面面積が 1.0 cm^2 以上のものとするとともに、基板を回転させることにより、前記酸化性ガス高分圧雰囲気を S i 単結晶基板の全体にわたって供し、この S i 単結晶基板の表面全面にわたって実質的に均一な酸化物薄膜を形成する

請求項34～39のいずれかの積層薄膜の製造方法。

【請求項41】前記エピタキシャル膜を形成する際、前記Si単結晶基板を750℃以上に加熱する請求項34～40のいずれかの積層薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ペロブスカイト型やタングステンプロンズ型の誘電体層や電極膜を備える積層薄膜、この積層薄膜を備える電子デバイス用基板、電子デバイス、および積層薄膜の製造方法に関し、さらに詳細には、主として半導体メモリーセル、トランジスタセルに用いられる多層膜構造に関するものである。

【0002】

【従来の技術】主としてSi単結晶基板である半導体結晶基板上に、超電導膜または誘電体膜を形成、集積化した電子デバイスが考案されている。半導体と超電導体または誘電体を組み合わせることにより、たとえば、半導体と超電導体の組み合わせでは、SQUID、ジョセフソン素子、超電導トランジスタ、電磁波センサーおよび超電導配線LSI等、半導体と誘電体では、集積度のさらに高いLSI、SOI技術による誘電体分離LSI、不揮発性メモリー、赤外線センサー、光変調器および光スイッチ、OIEIC(光・電子集積回路: opto-electronic integrated circuits)等が試作されている。

【0003】これら超電導体材料または誘電体材料を用いた半導体デバイスにおいて、最適なデバイス特性およびその再現性を確保するためには、超電導体材料および誘電体材料として単結晶を用いることが必要である。多結晶体では粒界による物理量の搅乱のため、良好なデバイス特性を得ることが難しい。このことは薄膜材料についても同様で、できるだけ完全な単結晶に近い超電導または誘電体エピタキシャル膜が望まれる。

【0004】応用的に価値のある、おもな酸化物超電導体および強誘電体の結晶構造は、ペロブスカイト構造をとっている。ペロブスカイト型酸化物のエピタキシャル成長は基板の材料と結晶方位に大きく依存し、ペロブスカイト型酸化物をSi基板上へ直接エピタキシャル成長させることは、現在のところ不可能である。そこで、Si基板にエピタキシャル成長したYSZ(ZrO₂にYをドープした材料)によるバッファ層を設け、その上にペロブスカイト型酸化物であるYBCOおよびBi系の超伝導膜をエピタキシャル成長させることができ、Appl. Phys. Lett., Vol. 54, No. 8, p. 754-p. 756 (1989)、Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 27, No. 4, L634-L635 (1988)および特開平2-82585号公報に述べられている。

【0005】特に、YSZは、基板のSi結晶と格子整合がよく、さらにペロブスカイト結晶との格子整合もまた優れているため、早くから、Si基板とペロブスカイ

ト結晶膜とのバッファ材として、Si基板上のYSZ膜が注目されている。

【0006】しかしながら、これまで、YSZバッファ層を用いて、このように直接エピタキシャル成長が実現されているペロブスカイト型酸化物結晶は、YBa₂Cu₃O_{7-x}(YBCO)、BiSrCaCu₂O_x、LaSrCo₃O₃などであり、すべて複合ペロブスカイトである。複合ペロブスカイトは、単純ペロブスカイトの変形であるK₂NiF₄型、Nd₂CuO₄型、Sr₃Ti₂O₇型などの結晶構造をとる。このような複合ペロブスカイトはc軸方向に長周期構造をもちa軸とc軸の異方性が強い。したがって、c軸配向性が強く、基板をc面として、c軸配向のエピタキシャル膜が得易い。Appl. Phys. Lett. 57 (11) 1161-1163 (1990)に述べられているように、エピタキシャル膜の面方位関係はYBCO(001)//YSZ(001)//Si(100)、かつYBCO[110]//YSZ[100]/Si[010]となり、YBCOの単位格子は、YSZの格子に対してc面内で45°回転して格子の整合がとれてエピタキシャル成長する。

【0007】しかし、発明者らの検討ではBaTiO₃、SrTiO₃、PbTiO₃、PZT、PLZTなどの単純ペロブスカイト構造を基本とする材料は上述のように、例えBaTiO₃の場合、BaTiO₃(001)//YSZ(001)//Si(100)、かつBaTiO₃[110]//YSZ[100]/Si[010]のように、BaTiO₃の単位格子を、YSZの格子に対してc面内で45°回転して格子の整合がとれてエピタキシャル成長させることは、不可能であった。また、他の研究者からの報告もない。

【0008】これは、BaTiO₃、SrTiO₃、PbTiO₃、PZT、PLZTなどの単純ペロブスカイト構造を基本とする材料は、単位格子が単純なペロブスカイト構造で異方性が小さい。そのため、面内で回転して格子整合するより、単純ペロブスカイト構造の(001)配向成長が(110)配向となって格子整合がとられるためと考えられる。したがって、単純ペロブスカイト構造の(001)配向エピタキシャル膜は得られない。

【0009】ところで、BaTiO₃、PbTiO₃、PZT、PLZTなどは強誘電体で、半導体装置と組み合わせることにより、不揮発性メモリーを実現することができる。このメモリーは強誘電体の分極反転現象を利用するものであるが、BaTiO₃、PbTiO₃、PZT、PLZTなどの強誘電体は分極軸がペロブスカイト構造のc軸方向である。したがって、メモリーにこれらの強誘電体膜を利用するためには、(001)配向膜を用いる必要がある。しかし、上述したように、Si上にYSZを介してBaTiO₃、PbTiO₃、PZT、PLZTなどの単純ペロブスカイト構造の材料を成膜した場合、(001)配向のエピタキシャル膜がこれまで得られてなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主たる目的は、c面单一配向の単純ペロブスカイト型またはタング

ステンブロンズ型の材料から構成されるc面単一配向薄膜を有する積層薄膜、この積層薄膜を備えた電子デバイス用基板、電子デバイスおよび前記積層薄膜の製造方法を提供することである。

【0011】このような課題を解決するために、発明者は、検討を重ねた結果、ZrO₂を主成分とする薄膜に高結晶性、分子レベルの平坦性を有する薄膜を用いることと、特にペロブスカイト酸化物薄膜について、新たな結晶成長方法を見いだすことにより解決できることを発見した。

【0012】

【課題を解決するための手段】具体的には、このような目的は、下記(1)～(41)の本発明により達成される。

(1) 半導体単結晶基板上に酸化物薄膜が形成されており、この酸化物薄膜は酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(S_cおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムを主成分としたエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含み、この酸化物薄膜上にペロブスカイト型またはタンブロンズ型の誘電体材料で形成され、基板表面と平行にc面単一配向した配向薄膜を備える積層薄膜。

(2) 前記ペロブスカイト型またはタンブロンズ型の誘電体材料が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ジルコンチタン酸鉛(PZT)、ニオブ酸ストロンチウムバリウム(SBN)またはニオブ酸バリウム鉛(PBN)である上記(1)の積層薄膜。

(3) 前記配向薄膜がエピタキシャル膜である上記(1)または(2)の積層薄膜。

(4) 前記半導体単結晶基板がSi(100)面を表面に有するSi単結晶基板であって、前記配向薄膜とSi単結晶基板の結晶軸方位関係がペロブスカイトまたはタンブロンズ[100]//Si[010]である上記(3)の積層薄膜。

(5) Si(100)面を表面に有するSi単結晶で形成されたSi単結晶基板上に、ペロブスカイト型またはタンブロンズ型の材料で形成され、エピタキシャル膜であり、結晶軸方位関係がペロブスカイトまたはタンブロンズ[100]//Si[010]である配向薄膜を備える積層薄膜。

(6) 前記ペロブスカイト型またはタンブロンズ型の材料が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ジルコンチタン酸鉛(PZT)、ニオブ酸ストロンチウムバリウム(SBN)またはニオブ酸バリウム鉛(PBN)である上記(5)の積層薄膜。

(7) 前記Si単結晶基板と配向薄膜との間に酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(S_cおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む酸化物薄膜が介設されている上記(5)または(6)の積層薄膜。

(8) 半導体単結晶基板上に、タンブロンズ型材料で形成されたエピタキシャル膜である配向薄膜を備える積層薄膜。

(9) 前記タンブロンズ型材料が、ニオブ酸ストロンチウムバリウム(SBN)またはニオブ酸バリウム鉛(PBN)である上記(8)の積層薄膜。

(10) 前記半導体単結晶基板が、Si(100)面を表面に有するSi単結晶基板である上記(8)または(9)の積層薄膜。

10 (11) 前記半導体単結晶基板と配向薄膜との間に、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(S_cおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む酸化物薄膜が介設されている上記(8)～(10)のいずれかの積層薄膜。

(12) 酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(S_cおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とし、半導体単結晶基板上に形成された第1のエピタキシャル膜と、この第1のエピタキシャル膜上20に直接形成されたペロブスカイト型材料による第2のエピタキシャル膜である配向薄膜とを含む酸化物薄膜を有する積層薄膜。

(13) 前記第2のエピタキシャル膜のペロブスカイト型材料が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムまたはこれらの固溶体を主成分とする上記(12)の積層薄膜。

(14) 前記半導体単結晶基板がSi(100)面を表面に有するSi単結晶基板であって、このSi単結晶基板と配向薄膜の結晶軸方位関係がペロブスカイト[130]00//Si[010]である上記(12)または(13)の積層薄膜。

(15) Si(100)面を表面に有するSi単結晶基板上に、金属または導電性酸化物で形成され、基板表面と平行にc面またはa面単一配向したエピタキシャル膜である導電性配向薄膜を備える積層薄膜。

(16) 前記金属がPt、Ir、Os、Re、Pd、RhおよびRuのうちの少なくとも1種を含む金属であり、前記導電性酸化物がInを含む酸化物またはペロブスカイト酸化物である上記(15)の積層薄膜。

40 (17) 前記Si単結晶基板と導電性配向薄膜との間に、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(S_cおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む酸化物薄膜が介設されている上記(15)または(16)の積層薄膜。

(18) Si(100)面を表面に有するSi単結晶基板上に、金属または導電性酸化物で形成され、基板表面と平行にc面またはa面単一配向したエピタキシャル膜である導電性配向薄膜、およびこの導電性配向薄膜上50に、ペロブスカイト型またはタンブロンズ型材

料により形成された配向薄膜を備える積層薄膜。

(19) 前記金属が Pt、Ir、Os、Re、Pd、Rh および Ru のうちの少なくとも 1 種を含む金属であり、前記導電性酸化物が In を含む酸化物またはペロブスカイト酸化物である上記(18)の積層薄膜。

(20) 前記配向薄膜のペロブスカイト型またはタンゲステンプロンズ型材料が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ジルコンチタン酸鉛(PZT)、ニオブ酸ストロンチウムバリウム(SBN)またはニオブ酸バリウム鉛(PBN)である上記(18)または(19)の積層薄膜。

(21) 前記配向薄膜がエピタキシャル膜である上記(18)～(20)のいずれかの積層薄膜。

(22) 前記Si基板と配向薄膜の結晶軸方位関係がペロブスカイトまたはタンゲステンプロンズ[100]//Si[010]である上記(21)の積層薄膜。

(23) 前記Si単結晶基板、導電性配向薄膜および配向薄膜の間の面方位関係が、ペロブスカイトまたはタンゲステンプロンズ(001)//導電性薄膜(001)//Si(100)である上記(18)～(22)のいずれかの積層薄膜。

(24) 前記Si単結晶基板と導電性配向薄膜との間に、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(Sc および Y を含む)により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも 1 層含む酸化物薄膜を介設した上記(18)～(23)のいずれかの積層薄膜。

(25) 前記酸化物薄膜の酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(Sc および Y を含む)により安定化された酸化ジルコニウムの組成が $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ (ここで、R は Sc および Y を含む希土類金属元素であり、 $x = 0 \sim 0.75$ 、 $\delta = 0 \sim 0.5$ である) である上記(1)～(5)、(7)、(11)、(12)～(14)、(17)、(24)のいずれかの積層薄膜。

(26) 前記酸化物薄膜の酸化ジルコニウムが、酸素をのぞく構成元素のみに換算して Zr を 9.3 mol% 以上含有する上記(1)～(5)、(7)、(11)、(12)～(14)、(17)、(24)～(25)のいずれかの積層薄膜。

(27) 前記酸化物薄膜の(002)反射のロッキン グカーブの半値幅が 1.5° 以下である上記(1)～(5)、(7)、(11)、(12)～(14)、(17)、(24)～(26)のいずれかの積層薄膜。

(28) 前記酸化物薄膜の表面のすくなくとも 80% が、基準長さ 500 nm での十点平均粗さ Rz が 2 nm 以下である上記(1)～(5)、(7)、(11)、(12)～(14)、(17)、(24)～(27)のいずれかの積層薄膜。

(29) 前記酸化物薄膜が、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(Sc および Y を含む)で安定化された

酸化ジルコニウムを主成分とする第1のエピタキシャル膜と、その上に形成されたペロブスカイト型材料による第2のエピタキシャル膜を少なくとも含む上記(1)～(5)、(7)、(11)、(17)、(24)～(28)のいずれかの積層薄膜。

(30) 前記第2のエピタキシャル膜のペロブスカイト型材料が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムまたはこれらの固溶体を主成分とする上記(29)の積層薄膜。

10 (31) 前記 Si 単結晶基板と、前記ペロブスカイト型材料による第2のエピタキシャル膜の結晶軸方位関係がペロブスカイト[100]//Si[010]である上記(29)または(30)の積層薄膜。

(32) 上記(1)～(31)のいずれかの積層薄膜を備える電子デバイス用基板。

(33) 上記(1)～(31)のいずれかの積層薄膜を備える電子デバイス。

(34) Si 単結晶基板、この Si 単結晶基板上に、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(Sc および Y を含む)により安定化された酸化ジルコニウムで形成された酸化物薄膜と、この酸化物薄膜上に、ペロブスカイト型またはタンゲステンプロンズ型材料で形成された配向薄膜とを備える積層薄膜の製造方法であって、真空槽内で、Si 单結晶基板の加熱、真空槽内への酸化性ガスの導入、および Zr または Zr と少なくとも 1 種の希土類金属元素(Sc および Y を含む)の单結晶基板表面への蒸発による供給を行い、前記单結晶基板の表面に、前記酸化物薄膜をエピタキシャル成長させての单一配向エピタキシャル膜を形成し、これを前記酸化物薄膜とする積層薄膜の製造方法。

20 (35) 前記酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(Sc および Y を含む)により安定化された酸化ジルコニウムが、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ (ここで、R は Sc および Y を含む希土類金属元素であり、 $x = 0 \sim 0.75$ である。また、 δ は $0 \sim 0.5$ である。) の組成のものである上記(34)の積層薄膜の製造方法。

(36) 前記 Si 単結晶基板として、基板表面に、Zr または Zr および少なくとも 1 種の希土類金属元素(Sc および Y を含む)と、酸素とにより形成された 1×1 の表面構造を有する Si 表面処理基板を用いる上記(34)または(35)の積層薄膜の製造方法。

(37) 前記 Si 表面処理基板が、Si 単結晶基板表面に厚さ 0.2～10 nm の Si 酸化物層を形成し、この後、基板温度を 600～1200°C に設定するとともに、真空槽内に酸化性ガスを導入して、少なくとも基板近傍の雰囲気の酸素分圧を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ Torr とし、この状態で、前記 Si 酸化物層が形成された基板表面に、Zr または Zr と少なくとも 1 種の希土類金属元素(Sc および Y を含む)とを蒸発させて供給することにより得られたものである上記(36)の積層薄膜の

製造方法。

(38) 前記Si酸化物層を形成する際、酸化性ガスを導入した真空槽内で、Si単結晶基板を300～700℃に加熱し、真空槽内の少なくとも基板近傍の雰囲気の酸素分圧を 1×10^{-4} Torr以上として、Si酸化物層を形成する上記(37)の積層薄膜の製造方法。

(39) 前記Si単結晶基板の表面に、その近傍から酸化性ガスを噴射し、このSi単結晶基板近傍だけ他の部分より酸化性ガス分圧の高い雰囲気を作る上記(34)～(38)のいずれかの積層薄膜の製造方法。

(40) 前記Si単結晶基板を、基板表面面積が 10 cm^2 以上のものとともに、基板を回転させることにより、前記酸化性ガス高分圧雰囲気をSi単結晶基板の全体にわたって供し、このSi単結晶基板の表面全面にわたって実質的に均一な酸化物薄膜を形成する上記(34)～(39)のいずれかの積層薄膜の製造方法。

(41) 前記エピタキシャル膜を形成する際、前記Si単結晶基板を750℃以上に加熱する上記(34)～(40)のいずれかの積層薄膜の製造方法。

【0013】

【作用】本発明の第1の酸化物薄膜(下地層)上には、配向薄膜である単純ペロブスカイト膜を良好にエピタキシャル成長することができる。さらに例えばBaTiO₃-Zr_{1-x}RxO_{1-δ}-Siでは、面方位関係をBaTiO₃(001)//Zr_{1-x}RxO₂₋δ(001)//Si(100)、かつ結晶軸方位をBaTiO₃[100]/[Zr_{1-x}RxO₂₋δ][100]/[Si[010]]で成長させることにより、(001)配向のBaTiO₃薄膜を得ることができる。また、この積層薄膜を下地層、すなわちバッファ層として用いることにより、他の単純ペロブスカイト型、複合ペロブスカイト型{層状ペロブスカイト型(K₂NiF₄型を含む)、タングステンプロンズ型等の(強)誘電体材料、および金属、導電性酸化物等の導電性のエピタキシャル膜をSi上に得ることができる。

【0014】また、特に、蒸着基板をその面内で回転させるときには、 10 cm^2 以上の大面積で均一で高品質の積層酸化物薄膜を得ることができる。

【0015】なお、特開平2-258700号公報には、単結晶酸化物基板上に、ペロブスカイト型の酸化物(BaTiO₃)単結晶膜を共蒸着して成膜し、この成膜にあたり、別々の金属元素の蒸発源を用いて、組成比を制御すること、基板近傍だけ酸素の圧力を高めること、および特定の配向面をもった基板を用いる技術が開示されている。本発明による積層薄膜は、さらに、以下の条件を最適化することによりはじめて、面方位関係がBaTiO₃(001)//Zr_{1-x}RxO₂₋δ(001)//Si(100)、かつBaTiO₃[100]/[Zr_{1-x}RxO₂₋δ][100]/[Si[010]]であるエピタキシャル膜の形成が可能になる。すなわち、Si(100)単結晶上に形成された組成Zr_{1-x}RxO₂₋δ(ここで、RはScおよびYを含む希土類金属であり、x=0～0.75、δ=0～0.5である)の高結晶性かつ分子レベルで平坦性を

有するエピタキシャル膜を蒸着基板とすること、蒸着基板の加熱温度を850℃から1200℃とすること、BaTiO₃の形成初期、すなわち膜厚0～1nmの領域において金属元素の供給比率Ba/Tiを0～1とする(Bサイト金属を過剰に供給する)ことによりSi基板上で(001)エピタキシャル膜成長を可能にしている。BaTiO₃以外のペロブスカイト型材料およびタングステンプロンズ型材料も同様にして、作製することができる。すなわち成膜初期にBサイト金属を過剰に供給する。

10 【0016】さらに、上記特開平2-258700号公報に開示された技術は、 10 cm^2 以上の大表面積を有する基板を全く対象としておらず、示唆すらもない。実際、特開平2-258700号公報にも、基板面積 2.25 cm^2 (約 $1.5 \times 1.5\text{ mm}^2$)の実施例があるだけである。本発明においては、基板を基板面内で回転することによって、基板面積 10 cm^2 以上を可能にしている。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の第1のアスペクトによる積層薄膜は、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素

20 (ScおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とし、半導体単結晶基板上に形成されたエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む酸化物薄膜、およびこの酸化物薄膜を下地層としてその上にペロブスカイト型またはタングステンプロンズ型材料で形成され、基板表面と平行にc面配向、すなわち(001)配向、より好ましくはc面単一配向、さらに好ましくはエピタキシャル成長した配向薄膜を備えていることを特徴とする。

【0018】

30 なお、本明細書における单一配向膜とは、基板表面と平行に目的とする結晶面がそろっている結晶化膜のことを意味する。具体的には、例えば、(001)单一配向膜、すなわちc面单一配向膜は、膜の $2\theta-\theta$ X線回折(XRD)で(00L)面以外の反射強度が、(00L)面反射の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下のものである。なお、本明細書において(00L)は、(001)や(002)などの等価な面を総称する表示であり、(L00)などについても同様である。

【0019】

40 また、本明細書においてエピタキシャル膜とは、膜面内をX-Y面とし、膜厚方向をZ軸としたとき、結晶がX軸、Y軸およびZ軸方向にともにそろって配向しているものである。具体的には、第一に、X線回折による測定を行ったとき、目的とする面以外のものの反射のピーク強度が目的とする面の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下である必要がある。例えば、(001)エピタキシャル膜、すなわちc面エピタキシャル膜では、膜の $2\theta-\theta$ X線回折で(00L)面以外のピーク強度が、(00L)面の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下である。第二に、RHEED評価でスポットまたはストリーカパターンを示す

必要がある。これらの条件を満足すれば、エピタキシャル膜といえる。なお、RHEEDとは、反射高速電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction)であり、RHEED評価は、膜面内における結晶軸の配向の指標である。

【0020】単純ペロブスカイト型構造は、化学式 ABO_3 で表される。ここで、AおよびBはそれぞれペロブスカイト型結晶構造におけるAサイト、Bサイトに入る各々陽イオンを表す。AはCa、Ba、Sr、Pb、K、Na、Li、LaおよびCdから選ばれた1種以上であることが好ましく、BはTi、Zr、TaおよびNbから選ばれた1種以上であることが好ましい。

【0021】こうしたペロブスカイト型化合物におけるA/Bのモル組成比は0.8~1.2であり、さらには0.9~1.1であることが好ましい。A/Bをこの範囲にすることによって、誘電体の絶縁性を確保することができ、また結晶性を改善することが可能になるため、誘電体特性または強誘電特性を改善することができる。これに対し、A/Bが0.8未満では結晶性の改善効果が望めなくなってくる。またA/Bが1.2をこえると均質な薄膜の形成が困難になってくる傾向が生じる。このようなA/Bの組成比は、成膜条件を後述のように制御することによって実現する。また上述の ABO_3 におけるOの組成は、3に限定されるものではない。ペロブスカイト材料によっては、酸素欠陥または酸素過剰で安定したペロブスカイト構造を組むものであってよく、 ABO_x において、xの値は2.7~3.3であることが好ましい。またA/Bの組成比は、蛍光X線分析法から求めることができる。

【0022】本発明における単純ペロブスカイト型化合物としては、 $A^{1+}B^{5+}O_3$ 、 $A^{2+}B^{4+}O_3$ 、 $A^{3+}B^{3+}O_3$ 、 A_XBO_3 、A($B'0.67B''0.33$) O_3 、A($B'0.33B''0.67$) O_3 、A($B_{0.5}^{2+}B_{0.5}^{4+}$) O_3 、A($B_{0.5}^{2+}B_{0.5}^{6+}$) O_3 、A($B_{0.5}^{1+}B_{0.5}^{7+}$) O_3 、A $^{3+}(B_{0.5}^{2+}B_{0.5}^{4+})O_3$ 、A($B_{0.25}^{1+}B_{0.75}^{5+}$) O_3 、A($B_{0.5}^{3+}B_{0.5}^{4+}$) $O_{2.75}$ 、A($B_{0.5}^{2+}B_{0.5}^{5+}$) $O_{2.75}$ 等のいずれであつてもよい。

【0023】具体的には、 $CaTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $KTaO_3$ 、 $BiFeO_3$ 、 $NaTaO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $CdTiO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $LiNbO_3$ 、 $LiTaO_3$ 、 $PZT(PbZrO_3-PbTiO_3系)$ 、 $PLZT(La_2O_3$ が添加された $PbZrO_3-PbTiO_3$ 系)その他Pb系ペロブスカイト、およびこれらの固溶体等である。

【0024】PLZTは、 $PbZrO_3-PbTiO_3$ 系の固溶体であるPZTにLaがドープされた化合物であり、 ABO_3 の表記に従えば、A= $Pb0.89\sim0.91La0.11\sim0.09$ 、B= $Zr0.65Ti0.35$ であり、(Pb $0.89\sim0.91La0.11\sim0.09$) $(Zr0.65Ti0.35)O_3$

で示される。

【0025】本発明に用いることが好ましい単純ペロブスカイト化合物は、特にチタン酸塩ないしチタン酸塩含有ペロブスカイト型化合物であり、例えば $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $PLZT$ 、 PZT 、 $CaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 等が好ましい。

【0026】タングステンプロンズ型構造は、化学式 AB_2O_6 で表される。ここでAおよびBは、それぞれタングステンプロンズ型結晶構造におけるAサイト、Bサイトに入る各々陽イオンを表す。AはCa、Ba、Sr、Pb、K、Na、Li、Cd、Sc、Yおよび希土類元素から選ばれた1種以上であることが好ましく、Bは、Nb、Ta、TiおよびZrから選ばれた1種以上であることが好ましい。

【0027】こうしたタングステンプロンズ型化合物におけるA/Bのモル組成比は0.3~0.7であり、さらには0.4~0.6であることが好ましい。A/Bをこの範囲にすることによって、誘電体の絶縁性を確保することができ、また結晶性を改善することが可能になるため、誘電体特性または強誘電特性を改善することができる。これに対し、A/Bが0.3未満では結晶性の改善効果が望めなくなってくる。またA/Bが0.7をこえると均質な薄膜の形成が困難になってくる傾向が生じる。このようなA/Bの組成比は、成膜条件を後述のように制御することによって実現する。また上述の AB_2O_6 におけるOの組成は、6に限定されるものではない。タングステンプロンズ材料によっては、酸素欠陥または酸素過剰で安定したタングステンプロンズ構造を組むものであってよく、 AB_2O_x において、xの値は5.6~6.3であることが好ましい。またA/Bの組成比は、蛍光X線分析法から求めることができる。

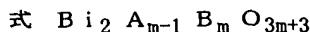
【0028】本発明におけるタングステンプロンズ型材料としては、強誘電体材料集のLandoit-Borenstein Vo 1. 16記載のタングステンプロンズ型材料のいずれであつてもよい。具体的には、(Ba, Sr) Nb_2O_6 、 $PbNb_2O_6$ 、(Pb, Ba) NbO_6 、 $PbTa_2O_6$ 、 $BaTa_2O_6$ 、 $PbNb_4O_{11}$ 、 $PbNb_2O_6$ 、 $SrNb_2O_6$ 、 $BaNb_2O_6$ 等とそれらの固溶体である。

【0029】上記のうち前記の単純ペロブスカイト型またはタングステンプロンズ型材料は、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、 PZT 、 SBN ((Ba, Sr) Nb_2O_6)、 PBN ((Pb, Ba) Nb_2O_6)が好ましい。前記配向薄膜はエピタキシャル膜であることが好ましい。

【0030】本発明では、複合ペロブスカイト型化合物(層状ペロブスカイト化合物(K_2NiF_4 型構造の化合物を含む)を含む)から構成されるc面単一配向膜を得ることもできる。

【0031】層状ペロブスカイト化合物のうちB系層

状化合物は、一般に



で表わされる。上記式において、 m は1～5の整数、Aは、Bi、Ca、Sr、Ba、Pb、Na、Kおよび希土類元素（ScおよびYを含む）のいずれかであり、Bは、Ti、TaおよびNbのいずれかである。具体的には、 $\text{Bi}_4 \text{Ti}_3 \text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_2 \text{SrTa}_2 \text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_2 \text{SrNb}_2 \text{O}_9$ などが挙げられる。本発明では、これらの化合物のいずれを用いてもよく、これらの固溶体を用いてもよい。

【0032】用いる基板は、単結晶であり、ガリウム素、シリコン等の半導体であってもよい。これらのうちではSi単結晶基板が好ましい。そしてSi単結晶等の（100）面を基板表面になるように用いることが好ましい。

【0033】前記配向薄膜とSiとの結晶軸方位関係はペロブスカイトまたはタングステンブロンズ[100]//Si[010]であることが好ましい。なお、Siは立方晶である。

【0034】本発明の第2のアスペクトによる積層薄膜は、好ましくはSi（100）面を表面に有するSi単結晶で形成されたSi単結晶基板上に、ペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型材料で形成され、エピタキシャル膜であり、結晶軸方位関係がペロブスカイトまたはタングステンブロンズ[100]//Si[010]である配向薄膜を備える。この場合、上記配向薄膜は、Si単結晶基板上に直接または他の薄膜を介して形成される。

【0035】前記ペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型材料は、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、PZT、SBNまたはPBNであることが好ましい。前記Si単結晶基板と配向薄膜の間には、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素（ScおよびYを含む）により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む酸化物薄膜が介設されていることが好ましい。

【0036】本発明の第3のアスペクトによる積層薄膜は、半導体単結晶基板上に、タングステンブロンズ型材料で形成されたエピタキシャル膜である配向薄膜を備える。この場合、上記配向薄膜は、半導体単結晶基板上に直接または他の薄膜を介して形成される。

【0037】前記配向薄膜の材料は、SBNまたはPBNであることが好ましい。前記半導体単結晶基板と配向薄膜の間には、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素（ScおよびYを含む）により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む酸化物薄膜が介設されていることが好ましい。そして、半導体単結晶基板は、Si（100）面を表面に有するSi単結晶基板であることが好ましい。

【0038】本発明の第4のアスペクトによる積層薄膜

は、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素（ScおよびYを含む）により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とし、半導体単結晶基板上に形成された第1のエピタキシャル膜と、この第1のエピタキシャル膜上に、介在層を設げずに、ペロブスカイト型材料で形成される第2のエピタキシャル膜である配向薄膜とを有する酸化物薄膜を備える。

【0039】第2のエピタキシャル膜のペロブスカイト型材料は、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムまたはこれらの中の固溶体を主成分とするものであることが好ましく、特に、チタン酸バリウムを主成分とするものであることが好ましい。半導体単結晶基板はSi単結晶基板であり、このSi単結晶基板と配向薄膜の結晶軸方位関係がペロブスカイト[100]//Si[010]であることが好ましい。このような第2のエピタキシャル膜では、表面の80%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上が、基準長さ500nmでの十点平均粗さRzが好ましくは2nm以下、より好ましくは1nm以下、さらに好ましくは0.5nm以下である。本発明では、このような平坦な表面を容易に実現できる。なお、本明細書において、例えば表面の80%以上でRzが2nm以下であるとは、薄膜の全体にわたって平均に分布した任意の10ヶ所以上を測定したときにその80%以上の箇所でRzが2nm以下であることを意味する。Rzは、原子間力顕微鏡（AFM）により測定できる。

【0040】第4のアスペクトの積層薄膜上には、上記したように、第2のエピタキシャル膜構成材料以外のペロブスカイト等からなる配向薄膜が形成されるが、第2のエピタキシャル膜が結晶性、表面平坦性に優れるため、良質の配向薄膜が得られる。

【0041】本発明の第5のアスペクトによる積層薄膜は、Si（100）面を表面に有するSi単結晶基板上に、Pt、Ir、Os、Re、Pd、RhおよびRuから選ばれる金属のうちの少なくとも1種で形成されるか導電性酸化物で形成されるエピタキシャル膜であり基板に平行にc面またはa面单一配向した配向薄膜を備える。

【0042】前記Si単結晶基板と配向薄膜の間に、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素（ScおよびYを含む）により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む酸化物薄膜が介設されていることが好ましい。

【0043】本発明の第6のアスペクトによる積層薄膜は、Si（100）面を表面に有するSi単結晶で形成されたSi単結晶基板上に、Pt、Ir、Os、Re、Pd、RhおよびRuから選ばれる金属のうちの少なくとも1種で形成されるか、導電性酸化物で形成されるエピタキシャル膜、およびペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型材料で形成された配向薄膜を備える。

【0044】前記ペロブスカイト型またはタングステン

プロンズ型材料は、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、P Z T、P B NまたはS B Nであることが好ましい。前記配向薄膜はエピタキシャル膜であることが好ましい。

【0045】前記S i 基板と配向薄膜の結晶軸方位関係はペロブスカイトまたはタングステンプロンズ [100] //S i [010] であることが好ましい。

【0046】前記S i 単結晶基板と金属または導電性酸化物薄膜の間には、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素 (S c およびYを含む) により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む酸化物薄膜を介設してもよい。

【0047】前記S i 単結晶基板、金属または導電性酸化物薄膜および配向薄膜の間の結晶軸方位関係が、ペロブスカイトまたはタングステンプロンズ [100] //金属または導電性酸化物 [100] //S i [010] であることが好ましい。酸化物薄膜は(001)配向をとる。

【0048】以上、第1～第6のアスペクトの積層薄膜においては、以下の内容であることが好ましい。

【0049】第1～3、第5～6の各アスペクトでは、第4のアスペクトと同様に、前記酸化物薄膜が、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素 (S c およびYを含む) で安定化された酸化ジルコニウムを主成分とする第1のエピタキシャル膜とその上に形成されたペロブスカイト型材料による第2のエピタキシャル膜を少なくとも含む2層ないし多層構造の酸化物薄膜であってもよい。なお、第2のエピタキシャル膜のペロブスカイト型材料は、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムまたはこれらの固溶体を主成分として形成されることが好ましい。その場合、酸化物薄膜の第2のエピタキシャル膜上に形成される配向薄膜は、第2のエピタキシャル膜構成材料以外から構成される。また上記のペロブスカイト型材料とS i 基板の結晶方位関係は、ペロブスカイト [100] //S i [010] であることが好ましい。このペロブスカイト／酸化ジルコニウムまたは希土類で安定化された酸化ジルコニウムを主成分とする膜／S i 構造は、さらにこの構造上に形成される配向薄膜、例えばP Z T、S B N、B i 層状化合物などの強誘電体、P tなどの電極膜の結晶性を向上させ、c面单一配向またはエピタキシャル膜を得るのに効果的である。またいわゆるメタル－強誘電体－絶縁体－半導体のM F I S構造、メタル－強誘電体－メタル－絶縁体－半導体のM F M I S構造の絶縁体として機能する。

【0050】前記酸化物薄膜の酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素 (S c およびYを含む) により安定化された酸化ジルコニウムの組成は $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ (ここで、Rは希土類金属元素 (S c およびYを含む) であり、 $x=0\sim0.75$ 、 $\delta=0\sim0.5$ である) であることが好ましい。

【0051】前記酸化物薄膜の(002)反射のロシキングカーブの半値幅は1.5°以下であることが好ましい。ここで、下限値は、現在のところ一般に0.7°程度、特に0.4°程度である。

【0052】前記酸化物薄膜の表面の80%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上が、基準長さ500nmでの十点平均粗さ R_z が好ましくは2nm以下、より好ましくは0.8nm以下、さらに好ましくは0.5nm以下である。

- 10 【0053】本発明の積層薄膜の基本構造は、半導体単結晶基板上に必要な場合に形成される酸化物薄膜、およびこの酸化物薄膜上に形成される配向薄膜を備える。ここで、酸化物薄膜における少なくとも1層は組成 $Zr_{1-x}RxO_{2-\delta}$ (ここで、Rは希土類金属元素 (S c およびYを含む) であり、 $x=0\sim0.75$ 、 $\delta=0\sim0.5$) のエピタキシャル膜であり、この酸化物薄膜の上に、結晶構造がペロブスカイト構造をなし、組成 $BaTiO_3$ 等である配向薄膜が順次積層され、これらの面方位関係が $BaTiO_3(001)/Zr_{1-x}RxO_{2-\delta}(001)//Si(100)$ 、かつ結晶軸方位関係が
- 20 $BaTiO_3[100]/Zr_{1-x}RxO_{2-\delta}[100]/Si[010]$ である構造で構成されていることが好ましい。

- 【0054】YBCOなどの従来例からの類推では、(001)配向の $BaTiO_3$ エピタキシャル膜を得ようとすると、その面方位関係は $BaTiO_3(001)/Zr_{1-x}RxO_{2-\delta}(001)//Si(100)$ 、かつ $BaTiO_3[110]/Zr_{1-x}RxO_{2-\delta}[100]/Si[010]$ となり、 $BaTiO_3$ の単位格子は、 $Zr_{1-x}RxO_{2-\delta}$ の格子に対してc面内で45°回転して格子の整合がとれてエピタキシャル成長すると推定される。しかし、発明者らの実験によると、そのような面関係は構成困難であり、 $BaTiO_3(001)/Zr_{1-x}RxO_{2-\delta}(001)//Si(100)$ 、かつ $BaTiO_3[100]/Zr_{1-x}RxO_{2-\delta}[100]/Si[010]$ の関係で構成可能であるを見いだした。

- 【0055】すなわち、 $Zr_{1-x}RxO_{2-\delta}$ 膜のa軸の格子定数は0.52で $BaTiO_3$ のa軸は0.40であるが、上記45°面内で回転して格子整合する $BaTiO_3[110]/Zr_{1-x}RxO_{2-\delta}[100]/Si[010]$ の関係ではミスフィットが8.4%になる。ところが、本発明による格子整合関係 $BaTiO_3[100]/Zr_{1-x}RxO_{2-\delta}[100]/Si[010]$ では、 $BaTiO_3$ 結晶のa面と $Zr_{1-x}RxO_{2-\delta}$ 結晶a面は回転せず、そのまま整合する
- 40 が、この際、 $Zr_{1-x}RxO_{2-\delta}$ 3格子($0.52 \times 3 = 1.56\text{nm}$)に対し、 $BaTiO_3$ 4格子($0.4 \times 4 = 1.60\text{nm}$)が整合する。この時ミスフィットは2.6%とよくマッチングする。したがって、本発明では、 $BaTiO_3[100]/Zr_{1-x}RxO_{2-\delta}[100]/Si[010]$ の関係を利用することにより、(001)配向のエピタキシャル $BaTiO_3$ 膜を得ることができる。

- 【0056】酸化物薄膜は、単一の結晶配向を有していることが望ましい。これは、複数の結晶面を有する薄膜においては粒界が存在するため、その上の配向薄膜のエピタキシャル成長が不可能になるためである。

- 50 【0057】酸化物薄膜は、その上に配向薄膜であるBa

TiO_3 膜などを形成するため、酸化物薄膜の結晶性は高ければ高いほどよく、また表面性は分子レベルにおいても平坦であることが望ましい。従来得られているYSZ膜、例えばAppl. Phys. Lett. 57 (11) 1161-1163 (1990)、Japanese Journal of Applied Physics, vol. 27, No. 4, L1404(1988)に記載されたものでは、優れた平坦性は実現しておらず、その上に高品質の配向薄膜を形成するには適さない。本発明では、後述する方法により、結晶性、表面性に優れる酸化物薄膜が得られるので、その上に高品質の配向薄膜を形成することができる。

【0058】酸化物薄膜の結晶性は、XRD (X線回折)における反射ピークのロッキングカーブの半値幅や、RHEEDによる像のパターンで評価することができる。また、表面性は、RHEED像のストリーク性、および表面粗さ (十点平均粗さ R_z) で評価することができる。

【0059】本発明の上記酸化物薄膜の(002)面の反射のロッキングカーブの半値幅および表面の平坦性は、前述したとおりである。また、上記酸化物薄膜のRHEED像は、ストリーク性が高い。すなわち、RHEED像がストリークであって、しかもシャープである。

【0060】以上により、本発明の酸化物薄膜は、結晶性、およびその表面性がともに良好である。なお、上記ロッキングカーブの半値幅および基準長さ500nmでの十点平均粗さ R_z の下限値は特にないが、小さければ小さいほどこのましい。現在のところ下限値はロッキングカーブの半値幅が上記した程度、十平均粗さ R_z が0.1nm程度である。

【0061】酸化物薄膜としての、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素 (S_c および Y を含む) により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル膜は、組成が実質的に ZrO_2 のものおよび希土類 (S_c および Y を含む) を添加した安定化ジルコニアが好ましい。安定化ジルコニアに用いられる添加希土類元素は、 Y 、 Pr 、 Ce 、 Nd 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er が好ましい。

【0062】希土類金属元素 (S_c および Y を含む) は、Si基板の格子定数と配向薄膜の格子定数と、該酸化物薄膜の格子定数とを好ましくマッチングさせるため、その種類が選択される。例えば、希土類金属元素 (S_c および Y を含む) として Y を用いた $Z_{0.7} R_{0.3} O_{2-\delta}$ の格子定数は0.52nmであった。この値は x の値により変化させることができる。例えば、上述したように $BaTiO_3$ 結晶4格子に対し $Zr_{1-x} R_x O_{2-\delta}$ 結晶3格子とマッチングし、さらに x の値により調整可能である。

【0063】しかしながら、マッチングの調整可能領域が x の範囲内では限界がある。そこで希土類の種類を変えることにより、マッチングを可能にすることができます。例えば Y の代わりに希土類の Pr を用いる。このとき $Zr_{1-x} R_x O_{2-\delta}$ の格子定数を大きくすることが可

能で、 $BaTiO_3$ 結晶とのマッチングを最適化することができる。このように酸化物薄膜中の希土類の種類と量を選択することにより、酸化物薄膜と配向薄膜の格子を好ましくマッチングさせることができる。

【0064】 ZrO_2 は高温から室温にかけて立方晶→正方晶→单斜晶と相転移を生じる。立方晶を安定化するために希土類元素を添加したものが、安定化ジルコニアである。 $Zr_{1-x} R_x O_{2-\delta}$ 膜の結晶性は x の範囲に依存する。Jpn. J. Appl. Phys. 27 (8)L1404-L1405 (1988) に報告されているように、 x が0.2未満である組成域では正方晶または单斜晶の結晶になる。これまで、 x が0.2以上の立方晶領域でのみ单一配向のエピタキシャル膜が得られている。ただし、 x が0.75を超える領域では、立方晶ではあるが、例えば (001) 単一配向は得られず、(111) 配向の結晶が混入する。一方、正方晶または单斜晶となる領域では、J. Appl. Phys. 58 (6) 2407-2409 (1985) にも述べられているように、得ようとするもの以外の配向面が混入し、单一配向のエピタキシャル膜は得られていない。

【0065】我々の実験でも、 x が0.75を超える領域では立方晶であるが目的とする結晶面以外の面が混入した。例えば $Zr_{1-x} R_x O_{2-\delta}$ の (001) エピタキシャル膜を得ようとすると、 x がこの範囲では (111) の結晶が混入し、また、膜の表面凹凸も5nm程度と大きくなつた。 x の増大に伴ない、表面性は悪化する傾向にある。そして、この上に $BaTiO_3$ 膜を形成したところ、(001) 单一配向を得ることができなかつた。なお、本明細書では、c面配向に限らず、立方晶a面配向の場合でも (001) 配向と表示することがある。

【0066】このような実験に基づき、 $Zr_{1-x} R_x O_{2-\delta}$ における x の上限は、好ましくは0.75、より好ましくは0.50とする。そして、より平坦な表面を得るためにには、 x は好ましくは0.25以下、より好ましくは0.10以下である。

【0067】なお、酸素欠陥を含まない酸化ジルコニウムは、化学式 ZrO_2 で表わせるが、希土類を添加した酸化ジルコニウムは、添加した金属元素の種類、量および価数により酸素の量が変化するため、本発明の酸化物薄膜の組成を化学式 $Zr_{1-x} R_x O_{2-\delta}$ と δ を用いて表わした。 δ は通常0~0.5程度である。

【0068】また Zr を含む酸化物薄膜は、酸素を除く構成元素中の Zr の比率が好ましくは9.3mol%以上、より好ましくは9.3mol%超、さらに好ましくは9.5mol%以上、特に好ましくは9.8mol%以上、最も好ましくは9.9.5mol%以上である。純度が高ければ高いほど絶縁抵抗も高くなり、リーケ電流も小さくなることから、絶縁特性を必要とする中間層として好ましい。また ZrO_2 はYSZにくらべ金属-絶縁体-半導体構造 (MIS構造) を構成した場合、そのC-V特性でヒステリシスが

小さく、M I S 素子として界面特性が優れているため、特に ZrO_2 は中間層として好ましい。上記 Zr の含有量の上限は、現在のところ 99.99%である。 Zr を含む酸化物薄膜の Zr およびO以外の元素は、希土類金属やP等の不純物などである。酸化物中間層は、結晶性および表面平坦性に優れるものが好ましい。

【0069】また、特に上記酸化物薄膜が、上述したxが0.2未満の小さい領域、特に酸素をのぞく構成元素中の Zr の比率が前述したような93mol%以上である高純度 ZrO_2 のエピタキシャル膜である場合、単一配向エピタキシャル膜であることが好ましい。 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ においてxが0.2~0.75の範囲でエピタキシャル膜が従来得られていることを述べたが、これまで、前述したような高純度 ZrO_2 では、単一配向でさらに上記した結晶性、表面性を有する薄膜は得られていなかった。

【0070】しかし本発明者らが検討を重ねた結果、後述する方法で形成することにより、前述した高純度 ZrO_2 を用いて単一配向で、さらに上記した結晶性、表面性を有する薄膜が得られた。この組成において、Si基板との熱膨張係数の差にもとづくと思われる残留応力の低減効果が確認された。 ZrO_2 の純度があがるにしたがい、この効果が著しいため、これは、 ZrO_2 の相転移により、Siとの残留応力が低減されるものと考えている。また、YSZ膜にくらべ高純度の酸化ジルコニウム薄膜は、膜の抵抗が高く、絶縁膜としても優れる。

【0071】酸化ジルコニウム薄膜の純度が高ければ高いほど絶縁性に優れ、また残留応力も減少する。

【0072】また、現在の高純度化技術では ZrO_2 と HfO_2 との分離は難しいので、 ZrO_2 の純度は、通常、 $Zr + Hf$ での純度を指している。したがって、本明細書における ZrO_2 の純度は、 Hf と Zr とを同元素とみなして算出された値であるが、 HfO_2 は本発明において ZrO_2 と全く同様に機能するため、問題はない。高純度の酸化ジルコニウム薄膜は、立方晶(100)配向、正方晶(001)配向、单斜晶(001)配向のいずれであってもよいが、单斜晶(001)配向であることが特に好ましい。

【0073】本発明の積層薄膜の酸化物薄膜として、以上説明した組成 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ エピタキシャル膜を用いると、粒界による物理量の擾乱等がなくなり、その上に形成される配向薄膜である $BaTiO_3$ 膜等の配向薄膜の結晶性が向上する。表面性、結晶性の悪い酸化物薄膜上には、例えば $BaTiO_3$ の(001)配向薄膜である単一配向エピタキシャル膜を得ることは難しい。すでに述べたように、(110)配向面が混在したり、また(110)配向が優先的に成長したりする。表面性、結晶性の優れた酸化物薄膜を設け、かつ、後述する配向薄膜の成長条件により、(001)配向のエピタキシャルペロブスカイト薄膜が得られる。エピタキシャル酸化物薄膜上に良質のエピタキシャルペロブスカイト薄膜が得られると、さらにこの上に

良質の他のペロブスカイト結晶膜、タングステンプロンズ結晶膜、金属結晶膜が得られる。この場合、組成 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ の第1のエピタキシャル膜と、ペロブスカイト、好ましくは $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ またはこれらの固溶体から構成される第2のエピタキシャル膜との2層構造全体が酸化物薄膜(下地層)であり、その上に高品質配向膜、すなわち、配向性の良好な他のペロブスカイト膜、タングステンプロンズ膜、金属膜が得られるということになる。

- 10 【0074】酸化物薄膜および配向薄膜の厚さは用途により異なるが、両薄膜の積層体を下地層として用いる場合、 Zr を含む酸化物薄膜(第1のエピタキシャル膜)は、2~50nm程度、配向薄膜(第2のエピタキシャル膜)は1~50nm程度、総計3~100nm程度が好ましい。 Zr を含む酸化物薄膜だけを下地層として用いる場合は、 Zr を含む酸化物薄膜は好ましくは2nm以上、より好ましくは10nm以上であり、好ましくは20nm以下、より好ましくは100nm以下である。そして、ペロブスカイトないしタングステンプロンズの配向薄膜を強20誘電体層として用いるときには20~1000nm程度の厚さとする。

【0075】上記2層構造を下地層として用いるときには、酸化物薄膜の結晶性、表面性を損なわない程度に Zr を含む酸化物薄膜およびペロブスカイト配向薄膜はともに薄いものがよい。M F I S やM F M I S 構造の絶縁層として用いる場合には、特に酸化物薄膜である ZrO_2 を主成分とする薄膜は絶縁性に優れるため、酸化物薄膜を2~500nm程度とすることが好ましい。また、M I S キャバシタの誘電体層やM I S F E Tのゲート酸化物層30等のように半導体デバイスの酸化物層として用いる場合には、酸化物薄膜を0.5~20nm、特に1~10nmと薄くし、配向薄膜を5~300nmとすることが好ましい。これは積層薄膜のキャバシタとしての容量を高くするためである。

【0076】なお、上記したような酸化ジルコニウム系薄膜上に以下に説明する希土類酸化物系薄膜を積層した構成の酸化物薄膜としてもよい。この場合、配向薄膜は希土類酸化物系薄膜の上に形成される。また、第1、第2のエピタキシャル膜を積層した構成の下地層において40は、酸化ジルコニウム系薄膜と希土類酸化物系薄膜との積層体を第1のエピタキシャル膜と考える。また、この積層体の厚さの好ましい範囲は、希土類酸化物系薄膜を設けない場合の酸化ジルコニウム系薄膜の厚さ範囲と同じである。この積層体中において、両薄膜はいずれも0.5nmを下回らない厚さであることが好ましい。

【0077】この希土類酸化物系薄膜は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの少なくとも1種、特に、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、HoおよびErの少なくとも1種を含有する希土類酸化物から実質50

的に構成されていることが好ましい。なお、2種以上の希土類元素を用いるとき、その比率は任意である。

【0078】このような希土類酸化物系薄膜は、基板上に直接形成する場合には基板の面配向によらず(111)配向を示すが、(001)配向の酸化ジルコニウム系薄膜の上に形成することにより、(001)配向の希土類酸化物系薄膜が得られる。酸化物薄膜として上記した安定化ジルコニアを用いたときには、C-V特性にヒステリシスがみられ、この点において ZrO_2 高純度膜に劣る。この場合、酸化ジルコニウム系薄膜上に希土類酸化物系薄膜を積層することにより、C-V特性のヒステリシスをなくすことができる。また、希土類酸化物系薄膜を積層することにより、強誘電体層との間での格子整合のマッチングがより良好となる。希土類酸化物系薄膜が積層されている場合、酸化ジルコニウム系薄膜は、元素分布が均一な膜であってもよく、膜厚方向に組成が変化する傾斜構造膜であってもよい。傾斜構造膜とする場合、基板側から希土類酸化物系薄膜側にかけて、酸化ジルコニウム系薄膜中の希土類元素含有率を徐々または段階的に増大させると共に、 Zr 含有率を徐々または段階的に減少させる。このような傾斜構造膜とすることにより、酸化ジルコニウム系薄膜と希土類酸化物系薄膜との間の格子のミスマッチが小さくなるか、あるいは存在しなくなり、希土類酸化物系薄膜を高結晶性のエピタキシャル膜とすることが容易となる。このような積層構造の場合、希土類酸化物系薄膜に添加する希土類元素は、酸化ジルコニウム系薄膜に添加する希土類元素と同一のものを用いることが好ましい。

【0079】酸化ジルコニウム系薄膜および希土類酸化物系薄膜には、特性改善のために添加物を導入してもよい。例えば、これらの層にCaやMgなどのアルカリ土類元素をドーピングすると、膜のピンホールが減少し、リークを抑制することができる。また、AlおよびSiは、膜の抵抗率を向上させる効果がある。さらに、Mn、Fe、Co、Niなどの遷移金属元素は、膜中において不純物による準位(トラップ準位)を形成することができ、この準位を利用することにより導電性の制御が可能になる。

【0080】なお、本発明の積層薄膜において、Si単結晶基板の基板表面、すなわち絶縁層膜形成表面が浅く(例えば5nm程度以下)酸化され、 SiO_2 などの層が形成されていてもよい。これは、 ZrO_2 を主成分とする酸化物薄膜中の酸素がSi単結晶基板の基板表面に拡散する場合があるからである。また成膜の方法によっては、酸化物薄膜形成時にSi基板表面にSi酸化物層が残留する場合がある。

【0081】上記第1および第2のエピタキシャル膜からなる酸化物薄膜を下地層として、その上に形成される配向薄膜は、第2のエピタキシャル膜を構成するペロブスカイト以外のペロブスカイト、例えば、 $PbTiO_3$

3、PZT、PLZT、その他のPb系ペロブスカイト等の単純ペロブスカイト；層状ペロブスカイト(K_2NiF_4 型を含む)を含む複合ペロブスカイト、例えばBa系ペロブスカイトなど； $(Sr, Ba)Nb_2O_6$ 、 $(Pb, Ba)Nb_2O_6$ 等のタングステンブロンズ型酸化物などであり、例えば、MFIS構造の強誘電体(F)を構成するものである。この他、上記2層構造の下地層上に形成される配向薄膜としては、具体的には、 Ba 系酸化物超電導膜、 $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ (YBCO)超電導膜等の高温超電導膜、さらには、 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ 、 $La_{1-x}Sr_xCa_xRuO_3$ 等の酸化物導電膜、 In_2O_3 、 In_2O_3 (Snドープ)、その他酸化物導電膜、Pt、Si、Ge、GaAs等の半導体やメタルの膜が挙げられる。なお、導電性酸化物膜については、さらに後述する。

【0082】本発明の1層ないし多層構造の酸化物薄膜は、前記のとおり、メタルー強誘電体ー絶縁体ー半導体のMFIS構造やメタルー強誘電体ーメタルー絶縁体ー半導体のMFMIS構造の絶縁体に好適である。MFIS構造では、半導体、好ましくはSi(100)面上に、1層ないし多層構造の酸化物薄膜を設け、この上に本発明の誘電体薄膜あるいは他の強誘電体薄膜を設けてもよい。

【0083】一方、MFMIS構造では、好ましくはSi(100)面上に、好ましくは2層構造の酸化物薄膜を絶縁層(I)として設け、この上に導電性エピタキシャル膜を金属電極膜として形成し、さらに本発明のあるいは他の強誘電体薄膜を設ける。

【0084】金属電極薄膜は、強誘電体薄膜用の電極および強誘電体薄膜のメモリー応用に必要なMFMIS構造を構成するために必要な導電性薄膜として使用する。すなわち、Si(100)面を表面に有するSi単結晶基板上に、例えば、Pt、Ir、Os、Re、Pd、RhおよびRuから選ばれる金属のうちの少なくとも1種類で形成され、基板表面と平行に正方晶(001)または立方晶(100)单一配向したエピタキシャル膜を形成し、これを金属電極薄膜として用いる。

【0085】電極薄膜は、金属が好ましいが、金属でなくとも導電性エピタキシャル膜であればよい。導電性エピタキシャル膜が強誘電体層の下側の電極として機能するとともに、この中間層との格子整合性もよく結晶性の高い強誘電体層が得られる。

【0086】金属電極薄膜は、Pt、Ir、Os、Re、Pd、RhおよびRuの少なくとも1種を含有する金属単体または合金が好ましい。導電性エピタキシャル膜としての導電性酸化物膜は、以下の導電性酸化物を含むことが好ましい。

【0087】NaCl型酸化物： TiO 、 V_2O_5 、 NbO 、 $R_{1-x}O$ (ここで、R：一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)、 $0 \leq x < 1$)、 $LiVO_2$ 等。

【0088】スピネル型酸化物： LiTi_2O_4 , $\text{LiM}_x\text{T}_{i2-x}\text{O}_4$ (ここで、M=Li, Al, Cr, $0 < x < 2$), $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ (ここで、M=Mg, Mn, $0 < x < 1$), LiV_2O_4 , Fe_3O_4 , 等。

【0089】ペロブスカイト型酸化物： ReO_3 , WO_3 , MxReO_3 (ここで、M 金属, $0 < x < 0.5$), MxWO_3 (ここで、M=金属, $0 < x < 0.5$), $\text{A}_2\text{P}_8\text{W}_{32}\text{O}_{112}$ (ここで、A=K, Rb, Tl), $\text{Na}_x\text{Ta}_y\text{W}_{1-y}\text{O}_3$ (ここで、 $0 \leq x < 1$, $0 < y < 1$), RNb_3O_3 (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)), $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_3\text{O}_3$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$), RTiO_3 (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)), $\text{Ca}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1-y}$ (ここで、 $n=2, 3, \dots$, $y > 0$), CaVO_3 , SrVO_3 , $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)、 $0 \leq x \leq 1$), $\text{R}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$ (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)、 $0 \leq x \leq 1$), $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1-y}$ (ここで、 $n=1, 2, 3, \dots$, $y > 0$), $\text{Ba}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1-y}$ (ここで、 $n=1, 2, 3, \dots$, $y > 0$), $\text{R}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-y}$ (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)、 $0 \leq y$), $\text{R}_5\text{SrCu}_6\text{O}_{15}$ (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)), $\text{R}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6.2}$ (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)), $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)), CaCrO_3 , SrCrO_3 , RMnO_3 (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)), $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)、 $0 \leq x \leq 1$), $\text{R}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)、 $0 \leq x \leq 1$), $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_{3-y}$ (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)、 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y$), CaFeO_3 , SrFeO_3 , BaFeO_3 , SrCoO_3 , BaCoO_3 , RCoO_3 (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)), $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)、 $0 \leq x \leq 1$), $\text{R}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)、 $0 \leq x \leq 1$), RNiO_3 (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)), RCuO_3 (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)), RNbO_3 (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)), Nb_{120} , CaRuO_3 , $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Ru}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)、 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), SrRuO_3 , $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{RuO}_3$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$), $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ (ここで、 $0 < x < 1$), BaRuO_3 , $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{RuO}_3$ (ここで、 $0 < x < 1$), $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{RuO}_3$, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{RuO}_3$ (ここで、 $0 < x \leq 1$), $(\text{R}, \text{Na})\text{RuO}_3$ (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)), $(\text{R}, \text{M})\text{RhO}_3$ (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)), M=Ca, Sr, Ba), SrIrO_3 , BaPbO_3 , $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{PbO}_{3-y}$ (ここで、 $0 \leq y < 1$), $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ (ここで、 $0 < x \leq 1$), $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (ここで、 $0 < x \leq 1$), $\text{Sr}(\text{Pb}, \text{Sb})\text{O}_{3-y}$ (ここで、 $0 \leq y < 1$), $\text{Ba}(\text{Pb}, \text{Sb})\text{O}_{3-y}$ (ここで、 $0 \leq y < 1$), Ba

$(\text{Pb}, \text{Bi})\text{O}_{3-y}$ (ここで、 $0 \leq y < 1$), MMoO_3 (ここで、M=Ca, Sr, Ba), $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})\text{TiO}_{3-x}$ (ここで、 $0 \leq x$), 等。

【0090】層状ペロブスカイト型酸化物(K_2NiF_4 型を含む)： $\text{R}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ (ここで、R : Ba, Sr, 希土類(ScおよびYを含む)のうち一種類以上, n=1~5の整数), $\text{R}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{3n+1}$ (ここで、R : Ba, Sr, 希土類(ScおよびYを含む)のうち一種類以上, n=1~5の整数), Sr_2RuO_4 , Sr_2RhO_4 , Ba_2RuO_4 , Ba_2RhO_4 , 等。

- 10 【0091】パイロクロア型酸化物： $\text{R}_2\text{V}_2\text{O}_{7-y}$ (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む), $0 \leq y < 1$), $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-y}$ (ここで、 $0 \leq y < 1$), $\text{R}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む), $0 \leq y < 1$), $\text{R}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$ (ここで、R : Pb, Bi, 希土類(ScおよびYを含む)のうち一種類以上, $0 \leq y < 1$), $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Pt}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_{7-y}$ (ここで、 $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y < 1$), $\text{Pb}_2(\text{Ru}, \text{Pb})\text{O}_{7-y}$ (ここで、 $0 \leq y < 1$), $\text{R}_2\text{h}_2\text{O}_{7-y}$ (ここで、R : Tl, Pb, Bi, Cd, 希土類(ScおよびYを含む)のうち一種類以上, $0 \leq y < 1$), $\text{R}_2\text{Pd}_2\text{O}_{7-y}$ (ここで、R : Tl, Pb, Bi, Cd, 希土類(ScおよびYを含む)のうち一種類以上, $0 \leq y < 1$), $\text{R}_2\text{Re}_2\text{O}_{7-y}$ (ここで、R : Tl, Pb, Bi, Cd, 希土類(ScおよびYを含む)のうち一種類以上, $0 \leq y < 1$), $\text{R}_2\text{Os}_2\text{O}_{7-y}$ (ここで、R : Tl, Pb, Bi, Cd, 希土類(ScおよびYを含む)のうち一種類以上, $0 \leq y < 1$), $\text{R}_2\text{Ir}_2\text{O}_{7-y}$ (ここで、R : Tl, Pb, Bi, Cd, 希土類(ScおよびYを含む)のうち一種類以上, $0 \leq y < 1$), $\text{R}_2\text{Pt}_2\text{O}_{7-y}$ (ここで、R : Tl, Pb, Bi, Cd, 希土類(ScおよびYを含む)のうち一種類以上, $0 \leq y < 1$)等。
- 20 【0092】その他の酸化物： $\text{R}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$ (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)), $\text{R}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$ (ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)), $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$, V_2O_3 , Ti_2O_3 , Rh_2O_3 , VO_2 , Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , Mo_2O_5 , W_2O_5 , Re_2O_5 , Ru_2O_5 , Rh_2O_5 , Os_2O_5 , Ir_2O_5 , Pt_2O_5 , Pd_2O_5 , V_3O_5 , $\text{V}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$ (n=4から9の整数), Sn_2O_5 (ここで、 $0 \leq x < 1$), $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $(\text{M}, \text{Mo})\text{O}$ (ここで、M=Na, K, Rb, Tl), $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ (n=4, 8, 9, 10), $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, $\text{Pd}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ (ここで、 $x \leq 0.1$)等。Inを含む酸化物。
- 30 【0093】これらのうち特に、Inを含む酸化物または導電性ペロブスカイト酸化物が好ましく、特に In_2O_3 , In_2O_3 (Snドープ), RCO_3 , RMnO_3 , RNiO_3 , R_2CuO_4 , $(\text{R}, \text{Sr})\text{CO}_3$, $(\text{R}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{RuO}_3$, $(\text{R}, \text{Sr})\text{RuO}_3$, SrRuO_3 , $(\text{R}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ (Rは、YおよびScを含む希土類)、およびそれらの関連化合物が好ましい。導電性の金属または金属酸化物は、バルクでの比抵抗が $10^{-5} \sim 10^{-2} \Omega \text{cm}$ であることが好ましい。また薄膜としての比抵抗は $10^{-5} \sim 10^{-2} \Omega \text{cm}$ であることが好ましい。また超電導材料でもよい。
- 40
- 50

【0094】これらの導電性エピタキシャル薄膜は、電極として機能するとともに、導電性エピタキシャル薄膜の上に形成される強誘電体層の格子定数と、自らの格子定数とを好ましくマッチングさせ、結晶性の高い強誘電体層を形成する役割を果たす。このため、金属電極薄膜ないし導電性酸化物膜は結晶性および表面平坦性に優れるものが好ましい。金属電極薄膜ないし導電性酸化物膜は、立方晶(100)、正方晶(001)、斜方晶(001)または単斜晶(001)配向の結晶が好ましく、特にこれらの單一配向、さらにはエピタキシャル膜であることが好ましい。

【0095】導電性エピタキシャル膜の膜厚は用途により異なるが、前記のとおり5~500nm、好ましくは50~150nm程度が好ましい。導電性エピタキシャル膜の結晶性、表面性を損なわない程度に薄いものがよい。また、特に導電性エピタキシャル膜を電極として機能させる場合には、50~500nm程度のものが好ましい。

【0096】いずれの場合も第1および第2のエピタキシャル膜を下地層として用いるまでもなく、第1のエピタキシャル膜のみの下地層上にエピタキシャル成長が可能な材料もあるが、積層構造の酸化物薄膜を下地層として用いると下地がペロブスカイト構造であるので、その上にさらに高品質の配向膜が得られる。

【0097】本発明の電子デバイス用基板は、均一な上記積層薄膜を有する大面積基板、例えば10cm²以上の基板面積を持つことができる。これにより、基板のみならずこの基板を用いて製造された電子デバイスも従来に比べて極めて安価なものとなる。なお、基板の面積の上限は特にないが、現状では2インチ~8インチのSiウエハーを用いた半導体プロセス、特に6インチタイプが主流で、これに対応が可能である。またSiウエハー全面でなくとも、2~8インチ基板内であれば、部分的にマスク等で選択して積層薄膜を得ることも可能である。

【0098】次に、本発明の酸化物薄膜の形成方法について詳細に説明する。

【0099】なお、本発明の形成方法を実施するにあたっては、図1に示したような蒸着装置1を用いることが望ましい。

【0100】蒸着装置1は、真空槽1aを有し、この真空槽1a内には、下部に単結晶基板2を保持するホルダ3が配置されている。このホルダ3は、回転軸4を介してモータ5に接続されており、このモータ5によって回転され、上記単結晶基板2をその基板面内で回転させることができるようにになっている。上記ホルダ3内には、単結晶基板2を加熱するヒーター6が内蔵されている。

【0101】蒸着装置1は、また、酸化性ガス供給装置7を備えており、この酸化性ガス供給装置7の酸化性ガス供給口8は、上記ホルダ3の直ぐ下方に配置されている。これによって、酸化性ガスは、単結晶基板2近傍でその分圧が高くされるようになっている。ホルダ3の更

に下方には、Ba蒸発部9、Ti蒸発部10、Zr蒸発部11および希土類金属元素(ScおよびYを含む)蒸発部12が配置されている。これらのBa蒸発部9、Ti蒸発部10、Zr蒸発部11および希土類金属元素(SCおよびYを含む)蒸発部12には、それぞれの金属源の他に、金属源に蒸発のためのエネルギーを供給するためのエネルギー供給装置(電子線発生装置、抵抗加熱装置等)が配置されている。なお、図において、Pは、真空ポンプである。

10 【0102】本発明の積層薄膜の形成方法においては、まず、上記ホルダにSi単結晶基板をセットする。このとき、単結晶基板としては、Siの単結晶基板が用いられ、目的の酸化物薄膜が形成される基板表面として、

(100)面が選択される。基板表面上に形成される機能膜をエピタキシャル成長させた単結晶とし、しかも結晶を適切な方位とするためである。なお、基板表面は、鏡面仕上げのウエハーを用い表面をエッティング洗浄しておくことが好ましい。エッティング洗浄は40%フッ化アンモニウム水溶液等によりおこなう。

20 【0103】この基板上に、本出願人がすでに特願平7-93024号として提案した方法でZrO₂を主成分とするエピタキシャル膜を形成し、酸化物薄膜とする。

【0104】本発明の酸化物薄膜の形成方法においては、上記既出願特許に述べられている方法を用いることができる。以下、まず、酸化物薄膜の形成方法について説明し、さらに、その次に、その上に形成する配向薄膜の形成方法について説明する。

【0105】ここでは、酸化物薄膜としてZrO₂薄膜、配向薄膜としてBaTiO₃薄膜を例にとり説明する。

30 【0106】はじめに、酸化物薄膜の形成方法について説明する。この方法においては、まず、上記ホルダに単結晶基板をセットする。清浄化されたSi単結晶基板は、極めて反応性が高いため、これを保護する目的と、ZrO₂を主成分とする良好なエピタキシャル膜を成長させる目的で、Si単結晶基板の基板表面を次のようにして表面処理する。

【0107】まず、基板表面が清浄化されたSi単結晶基板を真空槽中に配置し、酸化性ガスを導入しつつ加熱

40 して、Si単結晶基板表面に、Si酸化物層を形成する。酸化性ガスとしては、酸素、オゾン、原子状酸素、NO₂等を用いることができる。清浄化されたSi単結晶基板の基板表面は、上記したように極めて反応性に富むため、これを保護膜として用い、Si単結晶基板表面を再配列、汚染などから保護する。上記Si酸化物層の層厚は、0.2~10nm程度とすることが好ましい。

0.2nm未満ではSi表面の保護が不完全であるからである。上限を10nmとした理由は、後述する。

【0108】上記の加熱は、300~700°Cの温度に、0~10分程度保持して行う。このとき、昇温速度

は、30～70℃／分程度とする。温度が高すぎたり、昇温速度が速すぎると、Si酸化膜の形成が不十分になり、逆に、温度が低すぎたり、保持時間が長すぎると、Si酸化膜が厚すぎてしまう。

【0109】酸化性ガスの導入は、例えば酸化性ガスとして酸素を用いる場合、真空槽内を当初 1×10^{-7} ～ 1×10^{-4} Torr程度の真空中にし、酸化性ガスの導入により、少なくともSi単結晶基板の近傍の雰囲気の酸素分圧が 1×10^{-4} Torr程度以上となるようにすることが好みしい。真空槽において処理する場合の酸素分圧の上限は 1×10^{-1} Torr程度であるが、空气中で加熱して熱酸化することによりSi酸化膜を形成してもよい。

【0110】上記工程後、真空中で加熱する。Si表面結晶は、保護膜により、保護されているので、残留ガスである炭化水素と反応してSiC膜が形成される等の汚染がない。

【0111】加熱温度は、600～1200℃、特に700～1100℃とすることが好みしい。600℃未満であると、Si単結晶基板表面に後述する1×1構造が得られない。1200℃を超えると、保護膜によるSi表面結晶の保護が十分でなくSi単結晶基板の結晶性が乱れてしまう。

【0112】このような加熱を行なながら、Zrと酸化性ガスまたはZrおよび希土類金属と酸化性ガスを表面に供給する。この過程でZr等の金属は、前工程で形成したSi酸化物による保護膜を還元し、除去する。同時に露出したSi表面結晶表面にZrと酸素またはZrと希土類金属元素および酸素により、1×1の表面構造が形成される。このときのSi単結晶基板の近傍の雰囲気の酸素分圧は、 1×10^{-4} Torr以上 1×10^{-1} Torr程度以下となるようにすることが好みしい。

【0113】表面構造は、RHEEDによる像のパターンで調べることができる。例えば、本発明が目的とする1×1の表面構造の場合、電子線入射方向が[110]で図2の(a)に示したような1倍周期C1の完全なストリーカパターンとなり、入射方向を[1-10]にしても全く同じパターンとなる。一方、Si単結晶清浄表面は、たとえば(100)面の場合1×2、2×1、または、1×2と2×1が混在している表面構造となる。このような場合には、RHEED像のパターンは、電子線の入射方向[110]または[1-10]のいずれか、または両方で図2の(b)に示したような、1倍周期C1と2倍周期C2を持つパターンになる。本発明の1×1の表面構造においては、上記RHEEDのパターンでみて、入射方向が[110]および[1-10]両方で、図2の(b)の2倍周期C2が見られない。

【0114】またSi(100)清浄表面は、1×1構造を示す場合がある。われわれの実験でも何度か観察されたが、1×1を示す条件は不明確であり、安定に再現性よく1×1をSi清浄面で得ることは、現状では不可

能である。

【0115】1×2、2×1、1×1いずれの構造のSi清浄面は、真空中、高温で汚染されやすく、特に残留ガス中に含まれる炭化水素と反応し表面にSiCを形成し、基板表面の結晶が乱れる。したがって、Si基板上に酸化膜を結晶成長させる際に適した1×1構造を安定に形成することがこれまで不可能であった。

【0116】ZrまたはZrおよび希土類金属の供給量は、その酸化物換算で、0.3～10nm、特に3～7nm程度が好みしい。0.3nm未満では、Si酸化物の還元の効果が十分に発揮できず、10nmを超えると表面に原子レベルの凹凸が発生し易くなり、表面の結晶の配列は、凹凸により、1×1構造でなくなることがあるためである。なお、上記Si酸化物層の層厚の上限の好みしい値を10nmとした理由は、10nmを超えると、上記のように金属を供給してもSi酸化物層を十分に還元できなくなる可能性がでてくるからである。

【0117】酸化性ガスとして酸素を用いる場合は、2～50cc/分程度供給することが好みしい。最適酸素量は、真空槽の大きさ、ポンプの排気速度その他の要因で決まり、あらかじめ最適な流量を求めておく。

【0118】以上のSi基板表面処理を行う理由は、以下のとおりである。

【0119】結晶表面の数原子層における表面構造は、バルク（3次元的な大きな結晶）の結晶構造を切断したときに考えられる仮想的な表面の原子配列構造とは一般に異なる。それは片側の結晶がなくなることにより表面に現れた原子の周囲の状況が変化し、これに対応してエネルギーのより低い安定な状態になろうとするからである。その構造変化は、主として、原子位置の緩和に留まる場合と、原子の組み換えが生じ、再配列構造を形成する場合がある。前者はほとんどの結晶表面で存在する。後者は一般に表面の超格子構造を形成する。バルクの表面構造の単位ベクトルの大きさをa、bとすると、ma、nbの大きさの超格子構造が生じた場合これをm×n構造とよぶ。清浄化されたSi(100)の表面は、1×2または2×1構造、Si(111)表面は、7×7または2×8構造の大きな単位メッシュをもつ複雑な超構造となる。また、これら、清浄化されたSi表面は、反応性に富み、とくに、酸化物薄膜をエピタキシャル形成する温度（700℃以上）では、真空中の残留ガス、とくに炭化水素と反応をおこし、表面にSiCが形成されることにより基板表面が汚染され、表面結晶が乱れる。

【0120】Si基板上に酸化物をエピタキシャル成長させるためには、Si表面の構造が安定で、かつ結晶構造情報を成長させる酸化物膜へ伝える役割を果たさなければならない。酸化物エピタキシャル膜結晶において、バルク結晶構造を切断したときに考えられる原子配列構造は1×1構造となるので、酸化物をエピタキシャル成

長させるための基板の表面構造は、 1×2 、 2×1 、 7×7 または 2×8 構造の大きな単位メッシュをもつ複雑な超構造は好ましくなく、安定な 1×1 構造が必要である。また、エピタキシャル成長は、 700°C 以上の温度で行うため、反応性に富んだ Si 表面を保護する必要がある。

【0121】次に、以上のように、表面が処理された Si 単結晶基板を用いて ZrO_2 を主成分とする単一配向エピタキシャル膜を形成する。

【0122】この ZrO_2 を主成分とする単一配向エピタキシャル膜の形成にあたっては、まず、表面を処理した Si 単結晶基板を加熱する。成膜時における加熱温度は ZrO_2 の結晶化のために 400°C 以上が望ましく、さらに、約 750°C 以上が結晶性が優れ、特に分子レベルでの表面平坦性を得るために 850°C 以上が好ましい。なお、単結晶基板の加熱温度の上限は、 1300°C 程度である。

【0123】次いで、 Zr を電子ビーム等で加熱し蒸発させ、基板表面に供給すると共に、酸化性ガスおよび必要に応じ希土類元素を基板表面に供給して、 ZrO_2 を主成分とする薄膜を形成する。成膜速度は、好ましくは 0.01 nm/s 以上、より好ましくは 0.03 nm/s 以上、さらに好ましくは 0.05 nm/s 以上であり、また、好ましくは 1.00 nm/s 以下、より好ましくは 0.50 nm/s 以下、さらに好ましくは 0.10 nm/s 以下である。成膜速度が遅すぎると成膜速度を一定に保つことが難しくなり、一方、成膜速度が速すぎると、形成される薄膜の結晶性が悪くなり、表面に凹凸が生じてしまう。

【0124】このため、 ZrO_2 薄膜の蒸着に先立ち、 Zr 金属および希土類金属元素が、蒸着源に加えた電力量条件により単位時間あたりどの程度蒸発し、これらの金属および酸化物の蒸着膜を形成するかを真空蒸着槽内の基板近傍に設置した膜厚計により測定し校正しておく。上記酸化性ガスとしては、酸素、オゾン、原子状酸素、 NO_2 等を用いることができる。ここでは、以下酸素を用いることとして説明する。酸素は真空ポンプで継続的に槽内を排気しつつ真空蒸着槽内に設けられたノズルにより、 $2 \sim 50\text{ cc/min}$ 、好ましくは $5 \sim 25\text{ cc/min}$ の酸素ガスを継続的に噴射させ、真空槽内の少なくとも単結晶基板近傍に $10^{-3} \sim 10^{-1}\text{ Torr}$ 程度の酸素雰囲気を作る。最適酸素量は、チャンバーの大きさ、ポンプの排気速度その他の要因により決まり、あらかじめ適当な流量を求めておく。ここで酸素ガス圧の上限を 10^{-1} Torr としたのは、同真空槽内にある蒸発源中の金属源を劣化させることなく、かつその蒸発速度を一定に蒸着させるためである。さらに真空蒸着槽に酸素ガスを導入するに際しては、単結晶基板の表面にその近傍から酸素ガスを噴射し、単結晶基板近傍付近にだけ高い酸素分圧の雰囲気をつくるとよく、これにより少ない酸素導入量で基板上での反応をより促進させることができる。この時、

真空槽内は継続的に排気されているので真空槽のほとんどの部分は $10^{-4} \sim 10^{-6}\text{ Torr}$ の低い圧力になっている。

【0125】また単結晶基板の 1 cm^2 程度の狭い領域では、この方法で単結晶基板上で酸化反応を促進することができるが、基板面積が 10 cm^2 以上、たとえば直径2インチの大きな単結晶基板面積に成膜するためには図1のように基板を回転させ、高酸素分圧を基板全面に供給することにより、大面積での膜作製が可能となる。このとき、基板の回転数は、 10 rpm 以上であることが望ましい。回転数が遅いと基板内で膜厚の分布が生じるためである。この基板の回転数の上限は特にないが、通常は真空装置の機構上 120 rpm 程度である。

【0126】さらに、この ZrO_2 を主成分とするエピタキシャル膜を蒸着基板とし、さらに配向薄膜である BaTiO_3 膜または SrTiO_3 膜または BaTiO_3 の固溶体膜を形成し、積層薄膜を得る方法を説明する。ここでは BaTiO_3 を例にとり説明する。酸化物薄膜の成膜が完了した上記の蒸着基板は真空槽中に配置され加熱されている。酸化性ガスを導入しつつ加熱し続ける。

【0127】次いで、 Ba を電子ビーム等で加熱し蒸発を行う。 Ba 金属、および酸化性ガスを単結晶基板に供給する。同時に Ti も同様な方法で供給し、その供給量は $\text{Ba:Ti}=1:1$ になるようにし、 BaTiO_3 エピタキシャル薄膜を得る。ここで、成膜時の蒸着基板の温度および成膜初期の Ba/Ti 供給量比は、 BaTiO_3 膜の配向性に影響を及ぼし、 BaTiO_3 エピタキシャル結晶の面方位関係が $\text{BaTiO}_3(001)/\text{Zr}_{1-x}\text{RxO}_{2-\delta}(001)/\text{Si}(100)$ 、かつ $\text{BaTiO}_3[100]/\text{Zr}_{1-x}\text{RxO}_{2-\delta}[100]/\text{Si}[010]$ で形成するために30は、 BaTiO_3 成膜時における加熱温度は $800 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $900 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ が望ましい。ここでいう成長初期とは $0 \sim 1\text{ nm}$ 膜厚の範囲内である。

【0128】成長初期の Ba/Ti 供給量比は、モル比で $0 \sim 1$ 、好ましくは $0 \sim 0.8$ とすることが望ましい。ここで Ba/Ti 比が 0 とした理由は、成長初期に Ti のみを供給してもよいことを示す。その理由は、加熱温度が低すぎたりまた成長初期の Ba/Ti 比が適切でないと形成される BaTiO_3 は目的とする(001)配向でなく(110)配向になるか、または(001)配向 BaTiO_3 薄膜に40(110)配向が混在してしまう。初期の Ba/Ti 比が大きすぎると、供給された Ba が下地の ZrO_2 と反応し、目的の配向を有する BaTiO_3 が得られなくなってくる。 Ba と ZrO_2 の反応を避けるために、成長初期には Ti 過剰にすることが好ましい。温度が高すぎると積層膜は相互拡散し結晶性が低下する。成膜速度は、 $0.05 \sim 1.00\text{ nm/s}$ 、好ましくは $0.100 \sim 0.500\text{ nm/s}$ とすることが望ましい。その理由は、遅すぎると、金属の蒸発源が導入した酸素により酸化されて蒸発速度が不安定になり、組成を一定にできない。また速すぎると形成される薄膜の結晶性が悪く表面に凹凸が生

じる。このため、 BaTiO_3 薄膜の蒸着に先立ち、 Ba 金属および Ti 金属が、蒸着源に加えた電力量条件により単位時間あたりどの程度蒸発し、それらの金属および酸化物の蒸着膜を形成するかを真空蒸着槽内の基板近傍に設置した膜厚計により測定し較正しておく。なお、他のペロブスカイトでも、タングステンプロンズでも周知のようにAサイト金属とBサイト金属とが存在するが、初期の供給はペロブスカイトでA/Bが0~1、特に0~0.

8、タングステンプロンズで0~0.5となるようにすることが好ましい。

【0129】上記酸化性ガスとしては、酸素、オゾン、原子状酸素、 NO_2 等を用いることができる。ここでは、以下酸素を用いることとして説明する。酸素は真空ポンプで継続的に槽内を排気しつつ真空蒸着槽内に設けられたノズルにより、2~50cc/分、好ましくは5~25cc/分の酸素ガスを継続的に噴射させ、真空槽内の少なくとも単結晶基板近傍に $10^{-3} \sim 10^{-1}$ Torr程度の酸素雰囲気を作る。最適酸素量は、チャンバーの大きさ、ポンプの排気速度その他の要因により決まり、あらかじめ適当な流量を求めておく。ここで酸素ガス圧の上限を 10^{-1} Torrとしたのは、同真空槽内にある蒸発源中の金属源を劣化させることなく、かつその蒸発速度を一定に蒸着させるためである。さらに真空蒸着槽に酸素ガスを導入するに際しては、単結晶基板の表面にその近傍から酸素ガスを噴射し、単結晶基板近傍付近にだけ高い酸素分圧の雰囲気をつくるとよく、これにより少ない酸素導入量で基板上での反応をより促進させることができる。この時、真空槽内は継続的に排気されているので真空槽のほとんどの部分は $10^{-4} \sim 10^{-6}$ Torrの低い圧力になっている。

【0130】また単結晶基板の 1cm^2 程度の狭い領域では、この方法で単結晶基板上で酸化反応を促進することができるが、基板面積が 10cm^2 以上、たとえば直径2インチの大きな単結晶基板面積に成膜するためには図1のように基板を回転させ、高酸素分圧を基板全面に供給することにより、大面積での膜作製が可能となる。このとき、基板の回転数は、10rpm以上であることが望ましい。回転数が遅いと基板面内で膜厚の分布が生じるためである。この基板の回転数の上限は特にないが、通常は真空装置の機構上120rpm程度である。このように本発明の積層薄膜が得られる。なお、金属エピタキシャル膜の成膜は常法に従う。

【0131】以上、製造方法の詳細を説明したが、この製造方法は、従来の真空蒸着法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法の比較において特に明確なごとく、不純物の介在の余地のない、しかも制御しやすい操作条件下で実施しうるため、再現性よく完全性が高い目的物を大面積で得るのに好適である。さらに本方法をMBE装置を用いても、全く同様にして目的薄膜を得ることができることができる。

【0132】さらにその上に金属配向膜、 BaTiO_3 以外のペロブスカイト材料あるいはタングステンプロンズ材料の配向膜を多層に形成することができる。この場合、配向膜は、蒸着法、スパッタリング法、ソルゲル法によっても形成できる。

【0133】なお、これらの配向膜形成後、必要に応じてアニールを施してもよい。例えば、 Bi 酸化物膜等の酸化物配向膜では、酸素欠陥によりリーカーが多くなることがあるが、空気中等の酸化性雰囲気中でアニールを施すことにより、酸素欠陥を減らして絶縁性を向上させることができる。アニール温度は、好ましくは400~850°C、より好ましくは450~800°Cであり、アニール時間は、好ましくは1秒間~30分間、より好ましくは5~15分間である。なお、酸化物配向膜の上に電極層を設ける場合、アニールは電極層形成前に行ってもよく、形成後に行ってもよい。

【0134】以上のようにして得られた積層酸化物薄膜およびこれを用いた電子デバイス用基板は、例えば、そのままの構造で半導体プロセスにより加工し、従来の SiO_2 を代替することによりDRAM用のコンデンサおよびゲートとして構成され、また、さらに半導体プロセスによりFET等とともに集積化することにより不揮発性メモリーが構成される。さらに本基板上に機能膜として Si を形成することによりSOIデバイスとして応用でき、また超電導体の機能膜を形成することにより、赤外線センサ、光変調器、光スイッチOECTが構成される。またSQUID、ジョセフソン素子、超電導トランジスタ、電磁波センサおよび超電導配線LSIに応用することもできる。

【0135】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0136】実施例1

酸化物薄膜を成長させる単結晶基板として、その表面が(100)面となるように切断、鏡面研磨した Si 単結晶ウエハーを用いた。鏡面表面は購入後40%フッ化アンモニウム水溶液により、エッチング洗浄を行った。なお、 Si 基板は、 $5\Omega\text{cmP}$ 型、直径2インチの円形基板を用いた。

【0137】真空槽内に設置された回転および加熱機構を備えた基板ホルダーに上記単結晶基板を固定し、真空蒸着槽を 10^{-6} Torrまで油拡散ポンプにより排気した後、基板洗浄面を Si 酸化物を用いて保護するため、基板を20rpmで回転させ、酸素を基板付近にノズルから25cc/分の割合で導入しつつ、600°Cにて加熱した。ここで、基板表面に Si 酸化物膜が熱酸化で形成される。この方法で厚さ約1nmの Si 酸化物膜を形成した。

【0138】次いで、その後、基板を900°Cに加熱し回転させた。回転数は20rpmとした。このとき、ノズ

ルから酸素ガスを25cc/分の割合で導入し、基板上に金属Zrを蒸発源から蒸発させることにより、Zr金属酸化物の膜厚に換算して5nm供給し、1×1の表面構造を備えるSi表面処理基板を得た。この表面をRHEEDにより測定した図を図3に示す。

【0139】図3では入射方向[110]で測定したものであるが90°回転しても全くおなじパターンであった。すなわち、安定な1×1の表面構造をしたSi表面処理基板が得られていることが確認される。

【0140】さらに、このSi表面処理基板上に、基板温度900°C、回転数は20rpm、ノズルから酸素ガスを25cc/分の割合で導入した状態で金属Zrを蒸発源から供給することにより、膜厚10nmのZrO₂膜を、前記処理基板上に得た。

【0141】得られた薄膜について測定したX線の結果を図4に示す。図4にはZrO₂の(002)ピークが明瞭に観察されている。ZrO₂の結晶構造、対称性を反映した方位に強く配向した結晶膜が得られていることがわかる。図中にみられるピークは、一つの反射面のみからの反射であり、特にZrO₂膜においては従来例ではみられない単一配向性の高結晶性の膜であることがわかる。さらにこの反射のロッキングカーブの半値幅は0.7°(実測値)であり、配向性に優れることも確認できた。

【0142】さらに、図5にこの薄膜のRHEEDパターンを示す。電子線の入射方向はSi基板の[110]方向からのものを示した。この結果からわかるように、この構造の薄膜表面の回折パターンは、完全にストリークであるパターンである。この完全にストリークであるパターンは、ZrO₂が結晶性、表面性に優れるものであることを表わすものである。YSZ膜についても全く同じような結晶性、表面性のものが得られた。しかしZrO₂膜は、YSZにくらべ5倍の高抵抗を示し、絶縁性に優れることが判明した。また、得られたZrO₂膜について、表面のほぼ全体にわたって10箇所、JIS-B0610による十点平均粗さRz(基準長さL:500nm)をAFMにより測定したところ、平均で0.70nm、最大で0.95nm、最小で0.10nm、測定箇所の90%で0.80nm以下と、分子レベルで平坦であった。

【0143】このようにして得られたZrO₂膜が形成されたSi単結晶基板を蒸着基板として、これらの蒸着基板上に、基板温度900°C、回転数は20rpm、ノズルから酸素ガスを25cc/分の割合で導入した状態で金属Baと金属Tiを1:1の割合で蒸発源から供給することにより、膜厚300nmのBaTiO₃膜を、前記蒸着基板上に得た。成膜初期には、TiのみをTiO₂膜厚換算で0.5nm供給した後、金属Baと金属Tiを1:1にして供給し、BaTiO₃の成膜速度を0.05nm/sとして2nm成膜後、さらに成膜速度を0.2nm/sと速度を上げて形成

した。

【0144】ZrO₂膜上に得られたBaTiO₃薄膜について測定したX線の結果を図6に示す。図6にはBaTiO₃(001)および(002)ピークが明瞭に観察されている。BaTiO₃の結晶構造、対称性を反映した方位に強く配向した(001)結晶膜が得られていることがわかる。とくにこれらのピークは、それぞれ一つの等価な反射面のみからの反射であり、単一配向性の高結晶性の膜であることがわかる。さらにこの反射のロッキングカーブの半値幅は、1.4°(実測値)であり配向性に優れることも確認できた。また、上記と同様にして測定したBaTiO₃薄膜のRzは、測定した全箇所で0.45nm以下であった。

【0145】さらに、図7にこの薄膜のRHEEDパターンを示す。電子線の入射方向はSi基板の[110]方向からのものを示した。この結果からわかるように、この構造の薄膜表面の回折パターンは、完全にストリークであるパターンである。この完全にストリークであるパターンは、BaTiO₃が結晶性、表面性に優れるものであることを表わすものである。ZrO₂膜に代わり、YSZ膜およびYの他の希土類金属元素(Scを含む)により安定化されたZrO₂膜上にも全く同じようにBaTiO₃膜が得られた。

【0146】図8に、この薄膜の断面TEM写真を示す。図には下からSi基板、SiO₂層、ZrO₂膜、BaTiO₃膜の順で形成されており、各結晶格子が観察できる。SiO₂層はアモルファス膜であり、ZrO₂膜、BaTiO₃膜を形成中に酸素の拡散により形成されたと思われる。この写真から、BaTiO₃がZrO₂上に介在物なく直接エピタキシャル成長していることがわかる。またZrO₂格子とBaTiO₃格子は3:4で格子整合されていることがよくわかる。また、Si基板、酸化物薄膜であるZrO₂を主成分とする薄膜、および配向薄膜であるBaTiO₃薄膜の結晶面の関係(すなわち面方位関係)は、TEM像、X線回折およびRHEEDからBaTiO₃(001)//Zr_{1-x}RxO_{2-δ}(001)//Si(100)、かつBaTiO₃[100]//Zr_{1-x}RxO_{2-δ}[100]//Si[010]で形成されていることが確認される。本発明で得られたBaTiO₃薄膜は、Si基板上でエピタキシャル成長した(001)BaTiO₃薄膜として、はじめて実現されたものである。さらにSrTiO₃およびBaTiO₃とSrTiO₃の固溶体についても、同様な方法を用いて作製し、X線回折およびRHEEDで評価したところ、全く同様なエピタキシャル膜が得られた。

【0147】また、得られたBaTiO₃を用いた積層薄膜について、比誘電率を測定したところ、1000で、高い値を示した。また、積層膜表面にPt電極、Si基板にAl電極を形成し、C-V特性を測定したところ、図9に示したようなヒステリシスが得られ、ヒステリシス幅は0.2Vで、すなわち0.2Vのメモリーウ

インドが得られたことになる。

【0148】さらにこの特性を利用し、積層薄膜をFETのゲート酸化膜に用いた素子を作製し、メモリー動作を確認した。

【0149】実施例2

上記実施例1において、BaTiO₃の膜厚を50nmとし、またその上に膜厚が300nmで、組成がSr_{0.25}Ba_{0.75}Nb₂O₆のSBN薄膜をスパッタリングにより基板温度800°Cで形成し、SBN(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)の積層薄膜を得た。その薄膜について測定したX線の結果を図10に示す。c面による反射のみが得られ单一配向膜であることがわかる。また、RHEEDを図11に示した。RHEEDパターンはストリーラーではないが、これらから、得られたSBN薄膜がc面単一配向膜で良好な結晶性を有している薄膜であることが分かる。全く同様にSBNに代わり、組成Pb_{0.38}Ba_{0.62}Nb₂O₆のPBN薄膜を形成し、PBN(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)の積層薄膜を得た。PBNの場合、基板温度は650°Cに設定して成膜した。得られた薄膜について測定したX線の結果を図12に示す。PBNもSBNと同様にc面単一配向であることがわかる。なお、SBN薄膜を900°Cの基板温度で形成したものについては、RHEED測定とTEM評価とから、c面単一配向かつSi基板との結晶軸方位関係がSBN[100]/Si[010]であることがわかった。

【0150】実施例3

実施例2と同様にしてPZT(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)の積層薄膜を得た。BaTiO₃の膜厚を50nmとし、またPZTの膜厚を300nmとした。PZTは、スパッタリングにより基板温度室温で形成後、空気中700°Cで10分アニールし結晶化膜を得た。

【0151】その薄膜について測定したX線の結果を図13に示す。PZTのc面による反射のみが得られ单一配向膜であることがわかる。また、図14にC-V特性を示した。この図からヒステリシスがみられ、約0.5Vのメモリーウィンドが得られていることがわかる。この特性を利用して、本積層薄膜をトランジスタ(FET)のゲート酸化膜として素子(MFIS構造)を作製し、メモリ動作を確認した。

【0152】実施例4

実施例2と同様にしてPt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)の積層薄膜を得た。BaTiO₃の膜厚を100nmとし、またPtの膜厚を100nmとした。Ptは、蒸着により基板温度700°Cで形成した。

【0153】その積層薄膜についての断面TEM写真を図15に、また、薄膜について測定したX線の結果を図16に示す。また、RHEEDを図17に示した。これらから、良好な膜質を有するエピタキシャルのPt(001)が得られていることが分かる。Ptに代わり、Ir、Os、Re、Pd、Rh、Ruおよびそれらの合金(Pt

合金も含む)についても、同様に作製した結晶Ptと同様に良質な膜質を有するエピタキシャル膜が得られた。

【0154】実施例5

実施例4のPtの上に更にBaTiO₃を300nm形成して、組成BaTiO₃(001)/Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)の積層薄膜を得た。この薄膜のRHEED、X線回折およびD-Eヒステリシス特性線をそれぞれ図18、図19および図20に示した。X線回折からBaTiO₃膜はc面単一配向膜であることが確認でき、またRHEEDからSi基板との軸方位関係は、BaTiO₃[100]/Si[010]であることがわかる。また、上記と同様にして測定したRzは、測定した全箇所で0.50nm以下であった。D-Eヒステリシスは、BaTiO₃膜上にPt電極を蒸着し、この電極とBaTiO₃膜の下地のPt(001)膜を電極にして、ソーヤタワー回路を用いて測定した。比誘電率は、D-Eヒステリシス測定と同様な電極を用い、インピーダンスアナライザにより100kHzで測定したところ、1000であった。さらにこのD-Eヒステリシスを利用し、FETとともにSi基板上にメモリーセルを作製し、メモリー動作を確認した。

【0155】実施例6

実施例4のPtの上に更にSBN、PBN(実施例2と同じ)を300nmの厚さに形成して、組成SBN(001)/Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)の積層薄膜およびPBN(001)/Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)の積層薄膜を得た。ただし、SBN、PBN形成時の基板温度はそれぞれ800°C、650°Cとし、形成後、空気中において750°Cで10分間アニール処理を施した。SBN薄膜のRHEED、X線回折およびD-Eヒステリシス特性線をそれぞれ図21、図22および図23に示した。PBN薄膜のX線回折を図24に示した。X線回折よりSBNおよびPBN薄膜はc面単一配向膜であることがわかる。RHEEDからSi基板との軸方位関係は、SBN[100]/Si[010]、PBN[100]/Si[010]であることがわかった。比誘電率は、SBNが200、PBNが310であった。さらにこのD-Eヒステリシスを利用しFETとともにSi基板上にメモリーセルを作製し、メモリー動作を確認した。

【0156】実施例7

実施例1においてBaTiO₃の膜厚を50nmとしたBaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)積層膜、実施例4のPt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)積層膜を作製し、これら基板とした。ただし、実施例1、4では、ZrO₂膜の成膜速度を0.06nm/sとしたが、本実施例では0.03nm/sとした。この結果、ZrO₂膜の上記Rzは、測定した全箇所で0.80nm以下であり、測定箇所の80%で0.40nm以下であった。

【0157】真空槽中で基板を700°Cに加熱し、20rpmで回転させた。そして、ECR酸素源からラジカル酸素ガスを10cc/分の割合で導入し、基板上にBi₂O₃、

TiO_x (x = 1, 6.7) をそれぞれの蒸発源から蒸発させることにより、膜厚300nmのBi₄Ti₃O₁₂酸化物膜を形成した。蒸発源からの供給は、Bi₂O₃ : TiO_xのモル比が2:3となるように制御しながら行った。これにより、Bi₄Ti₃O₁₂/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100), Bi₄Ti₃O₁₂/Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)の積層薄膜を得た。

【0158】図25に、Bi₄Ti₃O₁₂/Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)のRHEEDパターンを、図26にX線回折の結果を示す。得られたBi₄Ti₃O₁₂は、X線回折からc面単一配向膜であり、RHEEDからエピタキシャル膜であることが確認でき、さらにSi基板との方位関係はBi₄Ti₃O₁₂[100]/Si[010]であることがわかる。なお、BaTiO₃(001)膜上に形成したBi₄Ti₃O₁₂膜についても、X線回折およびRHEEDの結果は同様であった。

【0159】また、Bi₄Ti₃O₁₂(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)構造の試料表面にPt電極、Si基板にAl電極を形成し、C-V特性を測定したところ、図27に示したようなヒステリシスが得られ、ヒステリシス幅は0.3Vで、すなわち0.3Vのメモリーウインドが得られたことになる。さらにこの特性を利用して、積層薄膜をFETのゲート酸化膜に用いた素子を作製し、メモリー動作を確認した。

【0160】実施例 8

実施例1においてBaTiO₃の膜厚を50nmとしたBaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)積層膜、実施例4のIr(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)積層膜を作製し、これらを基板とした。ただし、これらの基板のZrO₂膜の形成条件は、実施例7と同様とした。

【0161】真空槽中で基板を700°Cに加熱し、20rpmで回転させた。そして、ECR酸素源からラジカル酸素ガスを10cc/分の割合で導入し、基板上にBi₂O₃、Sr金属、Nb₂O₅をそれぞれの蒸発源から蒸発させることにより、膜厚300nmのBi₂SrNb₂O₉酸化物膜を形成した。蒸発源からの供給は、Bi₂O₃:Sr:Nb₂O₅のモル比が1:1:1となるように制御しながら行った。これにより、Bi₂SrNb₂O₉/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100), Bi₂SrNb₂O₉/Ir(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)の積層薄膜を得た。

【0162】図28に、Bi₂SrNb₂O₉/Ir(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)のRHEEDパターンを、図29にX線回折の結果を示す。得られたBi₂SrNb₂O₉は、X線回折からc面単一配向膜であり、RHEEDからエピタキシャル膜であることが確認でき、さらにSi基板との方位関係はBi₂SrNb₂O₉[100]/Si[010]であることがわかる。BaTiO₃(001)膜上に形成したBi₂SrNb₂O₉膜についても、X線回折およびRHEEDの結果は同様であった。

【0163】また、Bi₂SrNb₂O₉(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)構造の試料を空気中650°C、10分間アーナー後、表面にPt電極、Si基板にAl電極を形成し、C-

V特性を測定したところ、図30に示したようなヒステリシスが得られ、ヒステリシス幅は0.35Vで、すなわち0.35Vのメモリーウインドが得られたことになる。さらにこの特性を利用して、積層薄膜をFETのゲート酸化膜に用いた素子を作製し、メモリー動作を確認した。

【0164】なお、以上の効果は、上記以外の他のペロブスクイト膜ないしタンクステンブロンズ膜、あるいは上記以外の他の材質の導電性エピタキシャル層や酸化物薄膜でも同様に実現した。

【0165】

【発明の効果】本発明による製造方法は、エピタキシャル成長した(001)BaTiO₃薄膜等のc面配向単純ペロブスクイト薄膜などをZrO₂を主成分とする酸化物薄膜を介してSi基板上で得ることを可能としたものであり、不純物の介在の余地のない、しかも制御しやすい操作条件で、再現性よく高品質にさらに直径2インチ以上の基板全面の大面積に形成することができるもので、工業的に利用価値の高いものである。具体的には、そのままの積層薄膜構造で半導体プロセスにより加工し、従来のSiO₂を代替することによりDRAM用のコンデンサおよびゲートとして構成が可能である。さらに本基板上に機能膜としてSiを形成することによりSOIデバイスとして応用でき、また強誘電体、超電導体の特性を利用することにより、不揮発性メモリ、赤外線センサ、光変調器、光スイッチ、OLED、SQUID、ジョセフソン素子、超電導トランジスタ、電磁波センサおよび超電導配線LSIが作製できる。

【図面の簡単な説明】

30 【図1】本発明の電子デバイス用基板の製造方法に用いられる蒸着装置の1例を示す図である。

【図2】(a)は1×1の表面構造のRHEEDパターンを示す模式図であり、(b)は2×1、1×2あるいはこれらが混合している場合のRHEEDパターンを示す模式図である。

【図3】Zr金属と酸素により形成された1×1の表面構造を有するSi基板の表面構造を示す図面代用写真であって、RHEEDパターンを示すものであり、Si単結晶[110]方向から電子線を入射した回折パターンである。

【図4】Si(100)基板上に得られたZrO₂の膜構造のX線回折図である。

【図5】Si(100)基板上に得られたZrO₂の結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板の[110]方向から電子線を入射した場合のRHEED回折パターンを示す図である。

【図6】ZrO₂(001)/Si(100)基板上に得られたBaTiO₃膜のX線回折図である。

【図7】ZrO₂(001)/Si(100)基板上に得られたBaTiO₃膜の結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基

41

板の[110]方向から電子線を入射した場合のRHEED回折パターンを示す図である。

【図8】ZrO₂(001)/Si(100)基板上に得られたBaTiO₃膜の断面TEM写真である。

【図9】BaTiO₃/ZrO₂/Si積層構造(MOS構造)のC-V特性である。

【図10】BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)基板上に得られたSBN膜のX線回折図である。

【図11】BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)基板上に得られたSBN膜の結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板の[110]方向から電子線を入射した場合のRHEED回折パターンを示す図である。

【図12】BaTiO₃/ZrO₂/Si(100)基板上に得られたPBN膜のX線回折図である。

【図13】BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)基板上に得られたPZT膜のX線回折図である。

【図14】PZT(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)積層構造(MOS構造)のC-V特性である。

【図15】BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)基板上に得られたPt膜の断面TEM写真である。

【図16】BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)基板上に得られたPt膜のX線回折図である。

【図17】BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)基板上に得られたPt膜の結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板の[110]方向から電子線を入射した場合のRHEED回折パターンを示す図である。

【図18】Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)基板上に得られたBaTiO₃膜の結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板の[110]方向から電子線を入射した場合のRHEED回折パターンを示す図である。

【図19】Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)基板上に得られたBaTiO₃膜のX線回折図である。

【図20】Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)基板上に得られたBaTiO₃膜のD-Eヒステリシス特性である。

【図21】Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)基板上に得られたSBN膜の結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板の[110]方向から電子線を入射した場合のRHEED回折パターンを示す図である。

【図22】Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)基

42

板上に得られたSBN膜のX線回折図である。

【図23】Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)基板上に得られたSBN膜のD-Eヒステリシス特性である。

【図24】Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)基板上に得られたPBN膜のX線回折図である。

【図25】Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)基板上に得られたBi₄Ti₃O₁₂膜の結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板の[110]方向から電子線を入射した場合のRHEED回折パターンを示す図である。

【図26】Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)基板上に得られたBi₄Ti₃O₁₂膜のX線回折図である。

【図27】Bi₄Ti₃O₁₂(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)積層構造(MOS構造)のC-V特性である。

【図28】Ir(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)基板上に得られたBi₂SrNb₂O₉膜の結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板の[110]方向から電子線を入射した場合のRHEED回折パターンを示す図である。

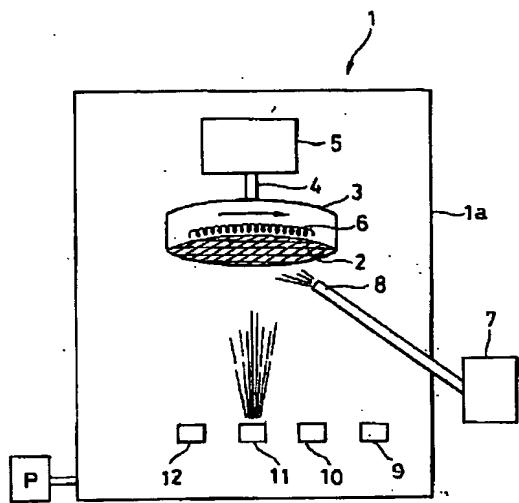
【図29】Ir(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)基板上に得られたBi₂SrNb₂O₉膜のX線回折図である。

【図30】Bi₂SrNb₂O₉(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)積層構造(MOS構造)のC-V特性である。

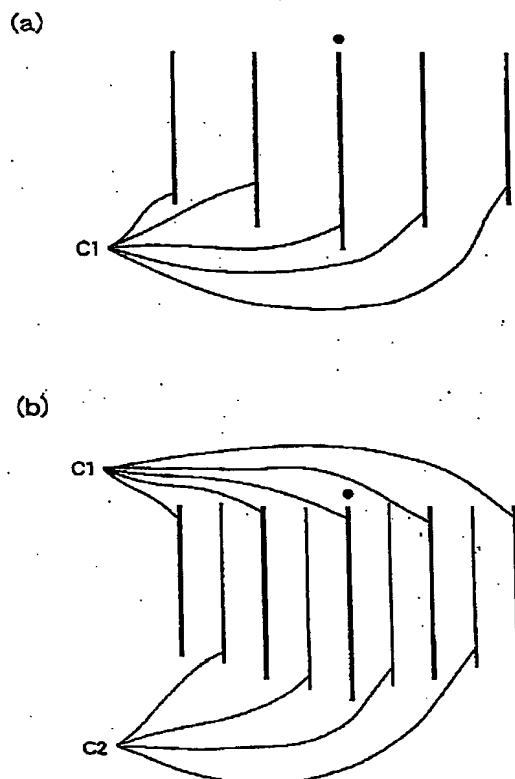
【符号の説明】

- 1 蒸着装置
- 1 a 真空槽
- 2 単結晶基板
- 3 ホルダ
- 4 回転軸
- 5 モータ
- 6 ヒータ
- 7 酸化性ガス供給装置
- 8 酸化性ガス供給口
- 9 Ba蒸発部
- 10 Ti蒸発部
- 11 Zr蒸発部
- 12 希土類金属元素蒸発部
- P 真空ポンプ

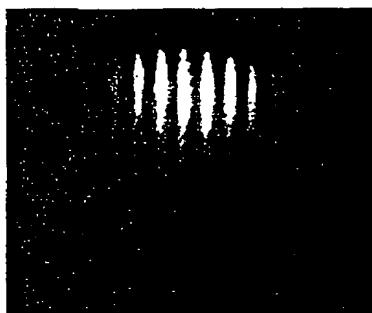
【図1】



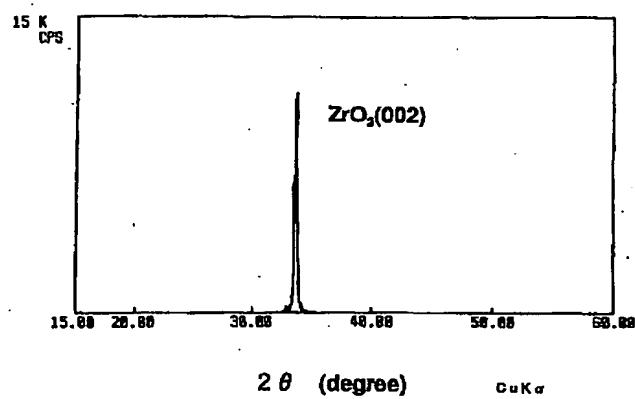
【図2】



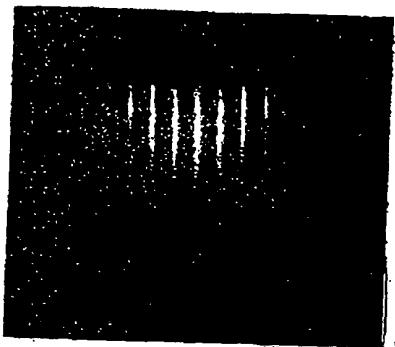
【図3】



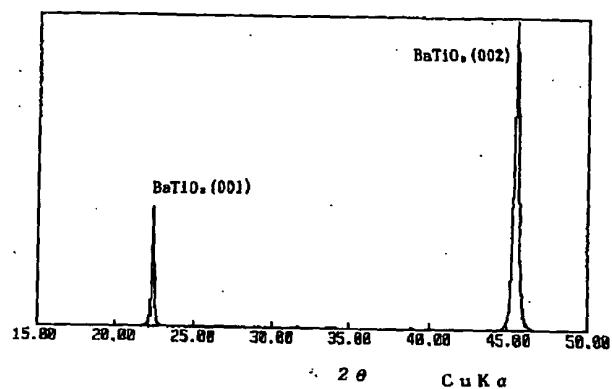
【図4】



【図5】

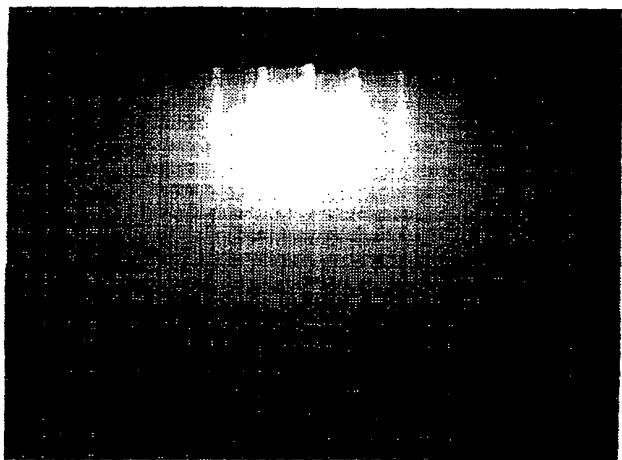


【図6】

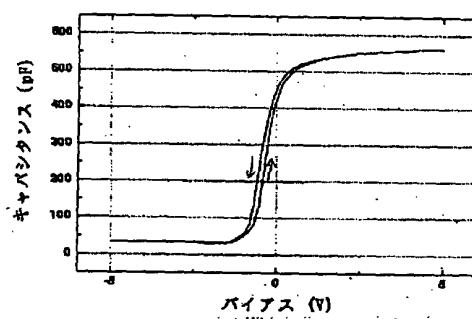


【図7】

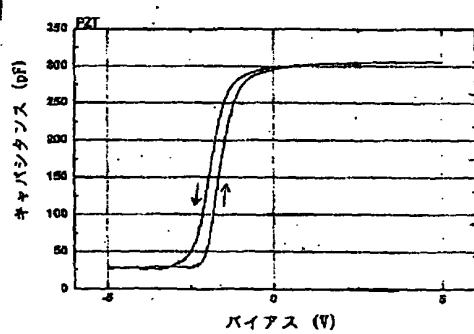
図面代用写真



【図9】

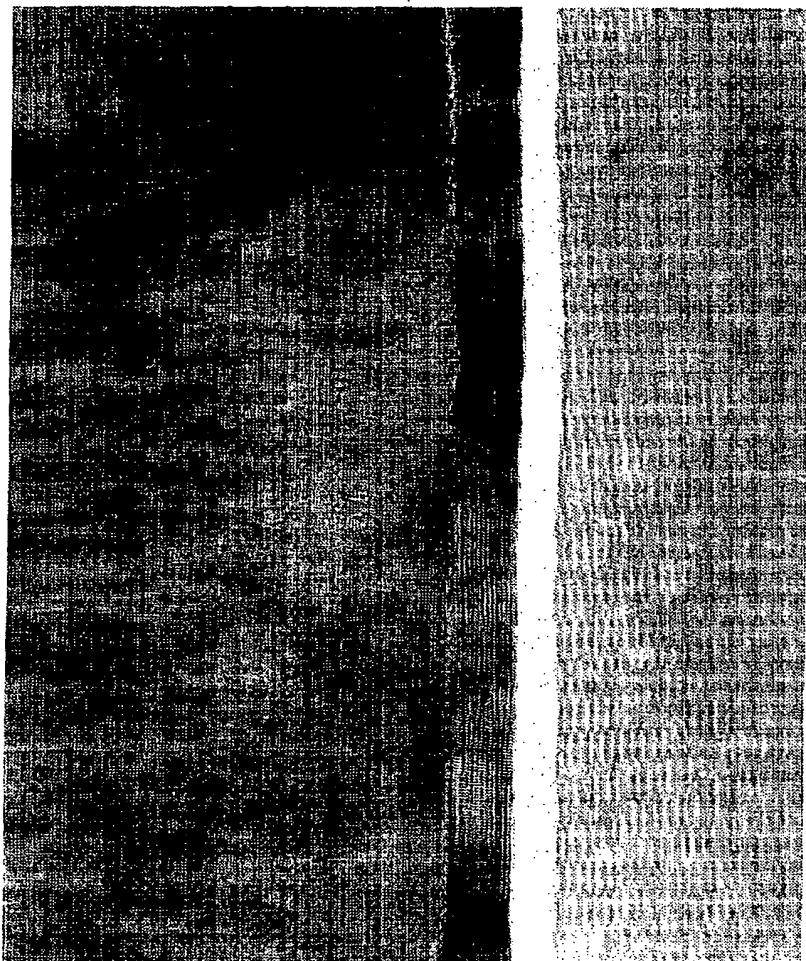


【図14】



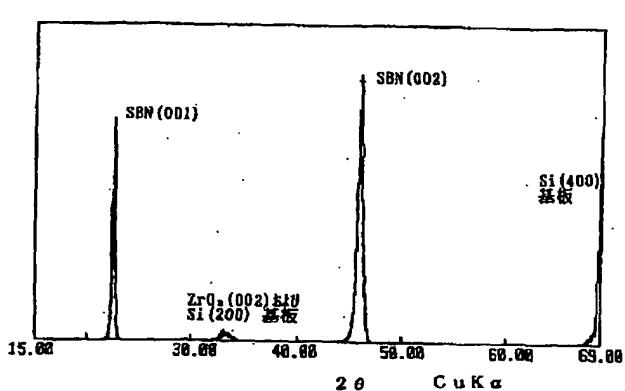
【図8】

← 図面代用写真 →

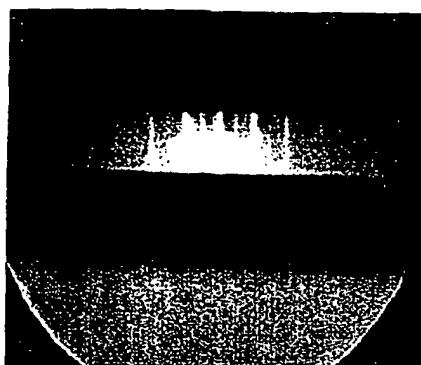


1,300,000×

【図10】

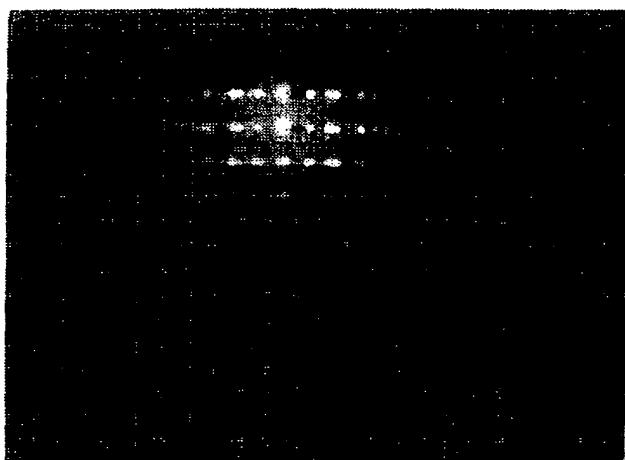


【図25】

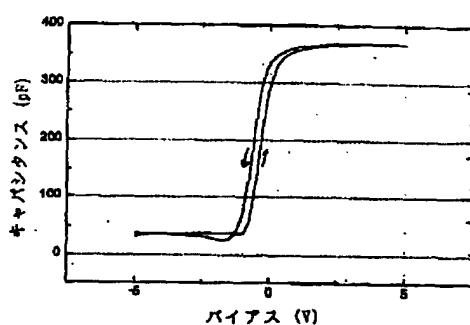


【図11】

図面代用写真



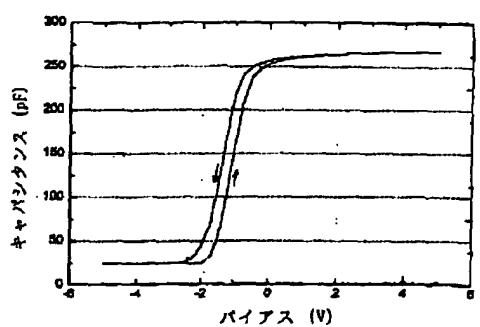
【図27】



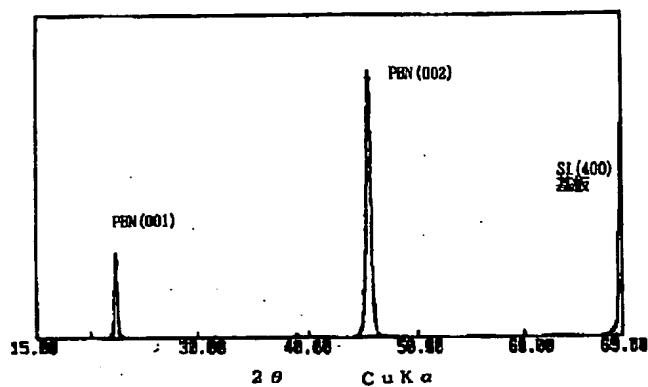
【図28】



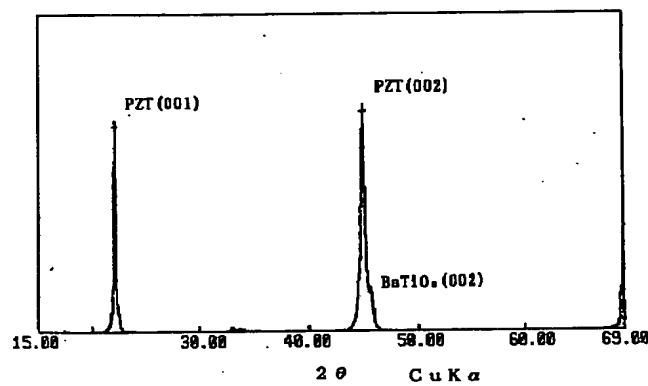
【図30】



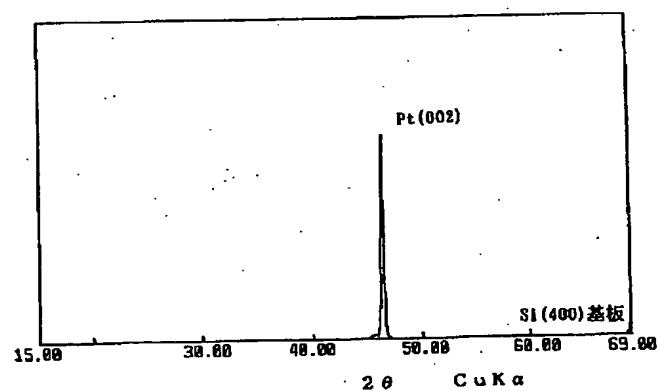
【図12】



【図13】



【図16】



【図15】

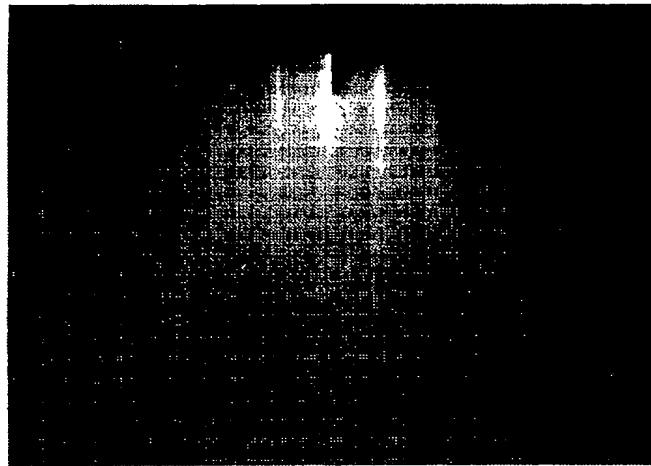
→ ←
図面代用写真



140,000×

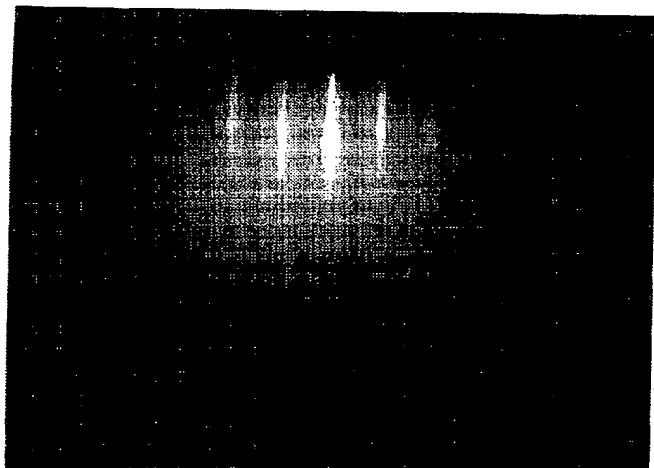
【図17】

画面代用写真

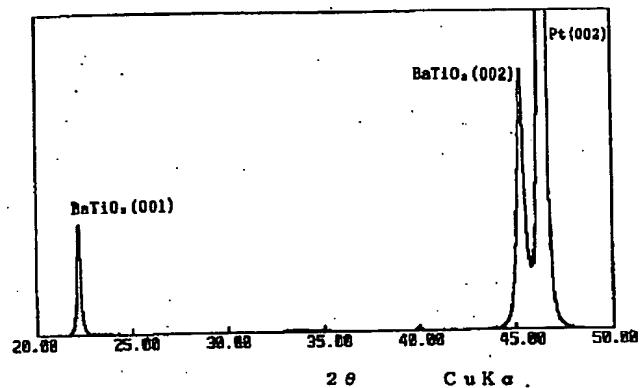


【図18】

画面代用写真

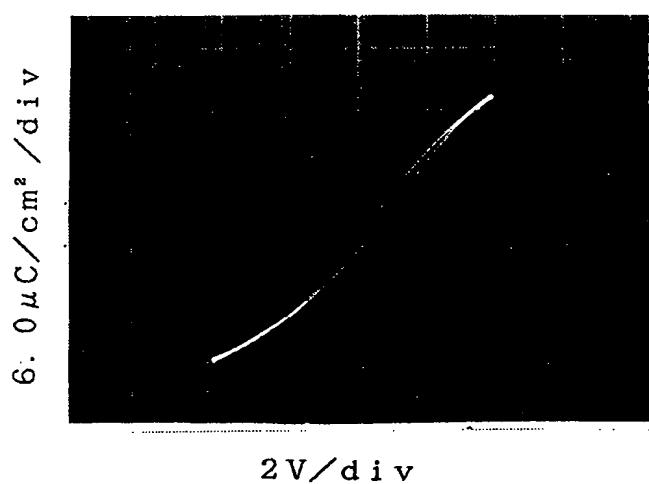


【図19】



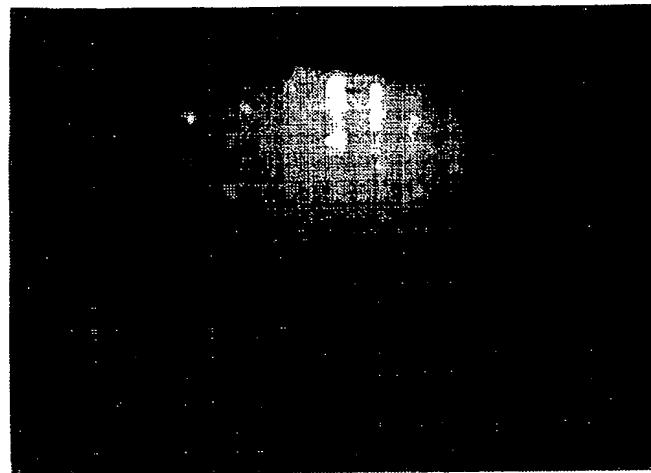
【図20】

面面代用写真

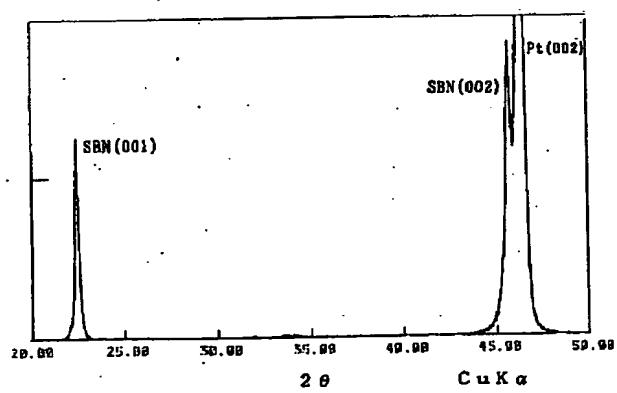


【図21】

図面代用写真

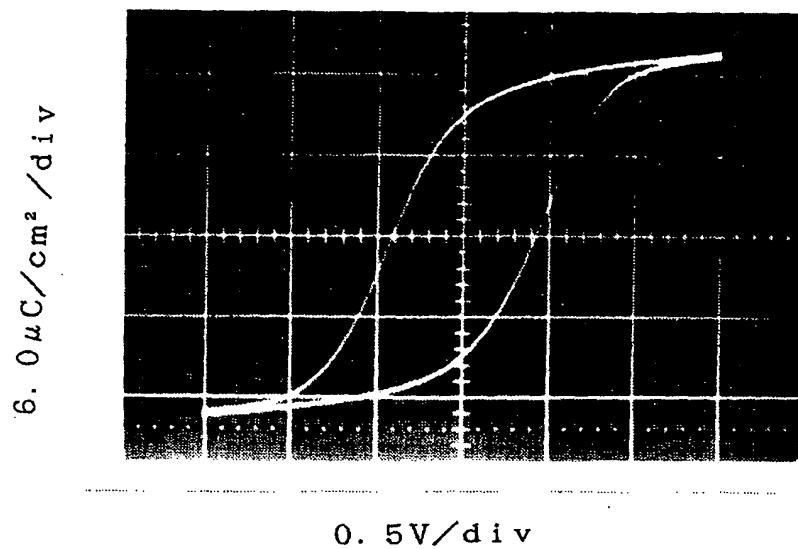


【図22】

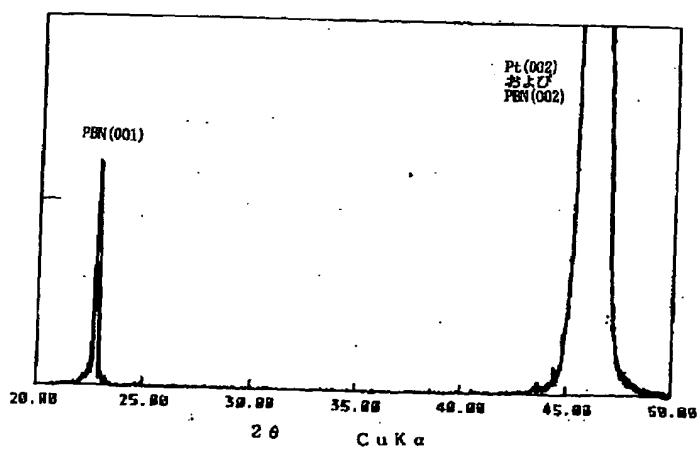


【図23】

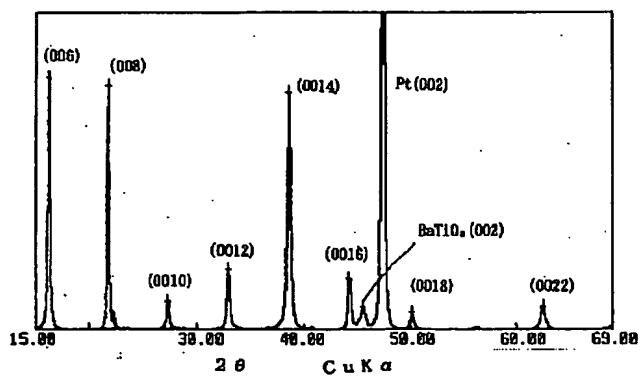
回面代用写真



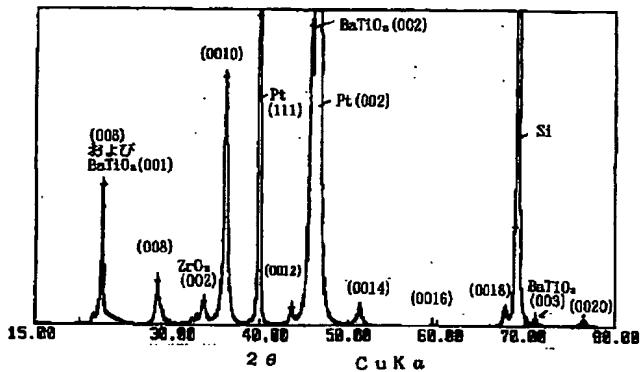
【図24】



【図26】



【図29】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H O 1 L 21/8242			H O 1 L 39/24	Z A A W
39/02	Z A A		21/316	M
39/24	Z A A		27/10	6 5 1
// H O 1 L 21/316				

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is a laminating thin film equipped with the orientation thin film which the oxide thin film is formed on the semiconductor single crystal substrate, and at least one layer of this oxide thin film was formed by perovskite type or tungsten-bronze type dielectric materials on this oxide thin film including the epitaxial thin film which made the principal component the zirconium oxide stabilized with the zirconium oxide or the rare-earth-metal element (Sc and Y are included), and carried out c-th page single orientation to the substrate front face at parallel.

[Claim 2] The laminating thin film of the claim 1 whose dielectric materials of a described [above] perovskite type or a tungsten-bronze type are a barium titanate, a strontium titanate, a zircon lead titanate (PZT), niobic-acid strontium barium (SBN), or niobic-acid barium lead (PBN).

[Claim 3] The laminating thin film of the claims 1 or 2 whose aforementioned orientation thin films are epitaxial films.

[Claim 4] The laminating thin film of the claim 3 whose crystallographic-axis orientation relationship of the aforementioned orientation thin film and Si single crystal substrate the aforementioned semiconductor single crystal substrate is Si single crystal substrate which has Si (100) side on a front face, and is a perovskite, or tungsten-bronze [100]/Si [010].

[Claim 5] A laminating thin film equipped with the orientation thin film whose crystallographic-axis orientation relationship it is formed with a perovskite type or tungsten-bronze type material on Si single crystal substrate formed with Si single crystal which has Si (100) side on a front face, and is an epitaxial film, and is a perovskite, or tungsten-bronze [100]/Si [010].

[Claim 6] The laminating thin film of the claim 5 whose material of a described [above] perovskite type or a tungsten-bronze type is a barium titanate, a strontium titanate, a zircon lead titanate (PZT), niobic-acid strontium barium (SBN), or niobic-acid barium lead (PBN).

[Claim 7] The laminating thin film of the claims 5 or 6 by which the oxide thin film containing at least one layer of epitaxial thin films which make a principal component the zirconium oxide stabilized with the zirconium oxide or the rare-earth-metal element (Sc and Y are included) is interposed between the aforementioned Si single crystal substrate and the orientation thin film.

[Claim 8] A laminating thin film equipped with the orientation thin film which is an epitaxial film formed by tungsten-bronze die materials on the semiconductor single crystal substrate.

[Claim 9] The laminating thin film of the claim 8 whose aforementioned tungsten-bronze die materials are niobic-acid strontium barium (SBN) or niobic-acid barium lead (PBN).

[Claim 10] The laminating thin film of the claims 8 or 9 whose aforementioned semiconductor single crystal substrates are Si single crystal substrates which have Si (100) side on a front face.

[Claim 11] One laminating thin film of the claims 8-10 by which the oxide thin film containing at least one layer of epitaxial thin films which make a principal component the zirconium oxide stabilized with the zirconium oxide or the rare-earth-metal element (Sc and Y are included) is interposed between the aforementioned semiconductor single crystal substrate and the orientation thin film.

[Claim 12] The laminating thin film which has an oxide thin film containing the 1st epitaxial film which

made the principal component the zirconium oxide stabilized with the zirconium oxide or the rare-earth-metal element (Sc and Y are included), and was formed on the semiconductor single crystal substrate, and the orientation thin film which is the 2nd epitaxial film by the perovskite die materials directly formed on this 1st epitaxial film.

[Claim 13] The laminating thin film of the claim 12 to which the perovskite die materials of the 2nd epitaxial film of the above make a principal component a barium titanate, strontium titanates, or these solid solutions.

[Claim 14] The laminating thin film of the claims 12 or 13 whose crystallographic-axis orientation relationships of this Si single crystal substrate and an orientation thin film the aforementioned semiconductor single crystal substrate is Si single crystal substrate which has Si (100) side on a front face, and are perovskite [100]// Si [010].

[Claim 15] The laminating thin film which is formed with a metal or a conductive oxide on Si single crystal substrate which has Si (100) side on a front face, and equips a substrate front face and parallel with the conductive orientation thin film which is the c-th page or an epitaxial film which carried out a-th page single orientation.

[Claim 16] The laminating thin film of the claim 15 which the aforementioned metal is a metal containing at least one sort in Pt, Ir, Os, Re, Pd, Rh, and Ru, and is the oxide or perovskite oxide with which the aforementioned conductive oxide contains In.

[Claim 17] The laminating thin film of the claims 15 or 16 by which the oxide thin film containing at least one layer of epitaxial thin films which make a principal component the zirconium oxide stabilized with the zirconium oxide or the rare-earth-metal element (Sc and Y are included) is interposed between the aforementioned Si single crystal substrate and the conductive orientation thin film.

[Claim 18] A laminating thin film equipped with the orientation thin film which was formed with the metal or the conductive oxide on Si single crystal substrate which has Si (100) side on a front face, and was formed of a perovskite type or tungsten-bronze die materials at a substrate front face and parallel on the conductive orientation thin film which is the c-th page or an epitaxial film which carried out a-th page single orientation, and this conductive orientation thin film.

[Claim 19] The laminating thin film of the claim 18 which the aforementioned metal is a metal containing at least one sort in Pt, Ir, Os, Re, Pd, Rh, and Ru, and is the oxide or perovskite oxide with which the aforementioned conductive oxide contains In.

[Claim 20] The laminating thin film of the claims 18 or 19 whose perovskite types or tungsten-bronze die materials of the aforementioned orientation thin film is a barium titanate, a strontium titanate, a zircon lead titanate (PZT), niobic-acid strontium barium (SBN), or niobic-acid barium lead (PNB).

[Claim 21] One laminating thin film of the claims 18-20 whose aforementioned orientation thin films are epitaxial films.

[Claim 22] The laminating thin film of the claim 21 whose crystallographic-axis orientation relationship of the aforementioned Si substrate and an orientation thin film is a perovskite, or tungsten-bronze [100]//Si [010].

[Claim 23] One laminating thin film of the claims 18-22 whose field orientation relationships between the aforementioned Si single crystal substrate, a conductive orientation thin film, and an orientation thin film are a perovskite, or tungsten-bronze (001)// conductive thin film (001)// Si (100).

[Claim 24] One laminating thin film of the claims 18-23 which interposed the oxide thin film containing at least one layer of epitaxial thin films which make a principal component the zirconium oxide stabilized between the aforementioned Si single crystal substrate and the conductive orientation thin film with the zirconium oxide or the rare-earth-metal element (Sc and Y are included).

[Claim 25] The claims 1-5 whose composition of the zirconium oxide stabilized with the zirconium oxide or rare-earth-metal element (Sc and Y are included) of the aforementioned oxide thin film is $Zr_1-xR_xO_2-\delta$ (here, R is a rare-earth-metal element containing Sc and Y, and is $x=0$ to 0.75, and $\delta=0-0.5$), 7, 11, 12-14, the laminating thin film of 17 or 24.

[Claim 26] the composition element excluding [the zirconium oxide of the aforementioned oxide thin film] oxygen -- converting -- Zr -- more than 93mol% -- the laminating thin film of the claims 1-5 to

contain, 7, 11, 12-14, or 17, 24-25

[Claim 27] The claims 1-5 whose half-value width of the rocking curve of reflection (002) of the aforementioned oxide thin film is 1.5 degrees or less, 7, 11, 12-14, the laminating thin film of either 17, 24-26.

[Claim 28] The claims 1-5 whose ten-point averages of roughness height Rz with a criteria length of 500nm at least 80% of the front face of the aforementioned oxide thin film is 2nm or less, 7, 11, 12-14, the laminating thin film of either 17, 24-27.

[Claim 29] The claims 1-5, the laminating thin film of either 7, 11, 17, 24-28 which contain at least the 1st epitaxial film to which the aforementioned oxide thin film makes a principal component the zirconium oxide stabilized by the zirconium oxide or the rare-earth-metal element (Sc and Y are included), and the 2nd epitaxial film by the perovskite die materials formed on it.

[Claim 30] The laminating thin film of the claim 29 to which the perovskite die materials of the 2nd epitaxial film of the above make a principal component a barium titanate, strontium titanates, or these solid solutions.

[Claim 31] The laminating thin film of the claims 29 or 30 whose crystallographic-axis orientation relationships of the aforementioned Si single crystal substrate and the 2nd epitaxial film by the aforementioned perovskite die materials are perovskite [100]// Si [010].

[Claim 32] The substrate for electron devices equipped with one laminating thin film of the claims 1-31.

[Claim 33] An electron device equipped with one laminating thin film of the claims 1-31.

[Claim 34] It is the manufacture method of the laminating thin film characterized by providing the following. within a vacuum tub Supply by heating of Si single crystal substrate, introduction of the oxidizing gas into a vacuum tub, and the evaporation to the single crystal substrate front face of Zr or Zr, and at least one sort of rare-earth-metal elements (Sc and Y are included) is performed. The manufacture method of the laminating thin film which forms in the front face of the aforementioned single crystal substrate the single orientation epitaxial film to which the aforementioned oxide thin film grows [make] epitaxially, and makes this the aforementioned oxide thin film. The oxide thin film formed on Si single crystal substrate and this Si single crystal substrate by the zirconium oxide stabilized with the zirconium oxide or the rare-earth-metal element (Sc and Y are included). The orientation thin film formed by the perovskite type or tungsten-bronze die materials on this oxide thin film.

[Claim 35] The zirconium oxide stabilized with the aforementioned zirconium oxide or the rare-earth-metal element (Sc and Y are included) is Zr_{1-x}R_xO_{2-delta} (here, R is a rare-earth-metal element containing Sc and Y, and is x=0-0.75.). Moreover, delta is 0-0.5. The manufacture method of the laminating thin film of the claim 34 which is the thing of composition.

[Claim 36] The manufacture method of the laminating thin film of claims 34 or 35 using Si surface treatment substrate which has the surface structure of 1x1 formed in the substrate front face of Zr or Zr and at least one sort of rare-earth-metal elements (Sc and Y are included), and oxygen as the aforementioned Si single crystal substrate.

[Claim 37] While the aforementioned Si surface treatment substrate forms Si oxide layer with a thickness of 0.2-10nm in Si single crystal substrate front face and sets substrate temperature as 600-1200 degrees C after this A oxidizing gas is introduced in a vacuum tub and the oxygen tension of the atmosphere near the substrate is set to 1x10⁻⁴ - 1x10⁻¹Torr at least. in this state The manufacture method of the laminating thin film of the claim 36 obtained by evaporating Zr or Zr, and at least one sort of rare-earth-metal elements (Sc and Y being included) on the substrate front face in which the aforementioned Si oxide layer was formed, and supplying it.

[Claim 38] Si single crystal substrate is heated at 300-700 degrees C within the vacuum tub which introduced the oxidizing gas when forming the aforementioned Si oxide layer, and it is the manufacture method of the laminating thin film of the claim 37 in a vacuum tub which sets the oxygen tension of the atmosphere near the substrate to 1x10 to 4 or more Torrs at least, and forms Si oxide layer.

[Claim 39] The manufacture method of one laminating thin film of the claims 34-38 of injecting a oxidizing gas from the near on the front face of the aforementioned Si single crystal substrate, and making atmosphere where a oxidizing gas partial pressure is higher than other portions only near [this]

the Si single crystal substrate.

[Claim 40] Substrate surface area is the aforementioned Si single crystal substrate 10cm² The manufacture method of one laminating thin film of the claims 34-39 which offer the aforementioned oxidizing gas quantity partial pressure atmosphere over the whole Si single crystal substrate, and form a uniform oxide thin film substantially over the whole surface surface of this Si single crystal substrate by rotating a substrate while considering as the above thing.

[Claim 41] The manufacture method of one laminating thin film of the claims 34-40 which heat the aforementioned Si single crystal substrate at 750 degrees C or more in case the aforementioned epitaxial film is formed.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the multilayer structure where it is mainly used for a semiconductor memory cell and a transistor cell at a detail, further about a laminating thin film equipped with the dielectric layer and electrode layer of a perovskite type or a tungsten-bronze type, the substrate for electron devices equipped with this laminating thin film, an electron device, and the manufacture method of a laminating thin film.

[0002]

[Description of the Prior Art] The electron device which formed the superconductivity film or the dielectric film on the semiconducting-crystal substrate which is mainly Si single crystal substrate, and was integrated is devised. By combining a semiconductor, a superconductor, or a dielectric, the dielectric separation LSI by still higher LSI of a degree of integration and SOI technology, a nonvolatile memory, an infrared sensor, an optical modulator and an optical switch, OEIC (opto-electronic integrated circuit : opto-electronic integrated circuits), etc. are made as an experiment in the combination of a semiconductor and a superconductor with semiconductors, such as SQUID, a Josephson device, a superconductivity transistor, an electromagnetic wave sensor, and the superconductivity wiring LSI, and the dielectric.

[0003] In the semiconductor device using these superconductors material or dielectric materials, in order to secure the optimal device property and its repeatability, it is required to use a single crystal as superconductor material and dielectric materials. In the polycrystalline substance, it is difficult to obtain a good device property because of the disturbance of the physical quantity by the grain boundary. This is the same also about a thin film material, and the superconductivity near the most perfect possible single crystal or a dielectric epitaxial film is desired.

[0004] The crystal structure of the main oxides superconductors and ferroelectrics which are applicatively worthy has taken the perovskite structure. Now, it is impossible for epitaxial growth of a perovskite type oxide to be greatly dependent on the material and crystal orientation of a substrate, and to grow a perovskite type oxide epitaxially directly to up to Si substrate. Then, the buffer layer by YSZ (material which doped Y to ZrO₂) which grew epitaxially to Si substrate is prepared. Growing epitaxially the superconduction film of YBCO [which is a perovskite type oxide on it], and Bi system Appl.Phys.Lett., Vol.54, No.8, p.754-p.756 (1989), Japanese Journal of Applied It is stated to Physics, Vol.27, No.4, L634-635 (1988), and JP,2-82585,A.

[0005] Especially YSZ has good Si crystal and grid adjustment of a substrate, and since grid adjustment with a perovskite crystal is also further excellent, the YSZ film on Si substrate attracts attention as buffer material of Si substrate and a perovskite crystal film from early.

[0006] however, the perovskite type oxide crystal by which direct epitaxial growth is realized in this way until now using the YSZ buffer layer -- YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO), BiSrCaCu₂O_x, and LaSrCoO₃ etc. -- it is -- it is a compound perovskite altogether A compound perovskite is K₂NiF₄ which is deformation of a simple perovskite. Type and Nd₂CuO₄ Type and Sr₃Ti₂O₇ The crystal structure of

type etc. is taken. Such a compound perovskite has the strong anisotropy of an a-axis and c axis to c shaft orientations with long period structure. Therefore, a c axis stacking tendency is strong, and it is easy to obtain the epitaxial film of c axis orientation, using a substrate as the c-th page.

Appl.Phys.Lett.57 (11) As stated to 1161-1163 (1990) The field orientation relationship of an epitaxial film YBCO(001)//YSZ(001)// Si (100), And YBCO[110]/YSZ[100]/Si [010] Becoming, the unit lattice of YBCO is YSZ. 45 degrees rotates within the c-th page to a grid, adjustment of a grid can be taken, and it grows epitaxially.

[0007] In examination of artificers, the material based on simple perovskite structures, such as BaTiO₃, SrTiO₃, PbTiO₃, PZT, and PLZT, however, as mentioned above In BaTiO₃, for example, like BaTiO₃(001)//YSZ(001)// Si (100), and BaTiO₃[110]/YSZ[100]/Si [010] About the unit lattice of BaTiO₃, it is YSZ. It is c to a grid. It was impossible for 45 degrees to have rotated in a field, to have been able to take adjustment of a grid, and to have made it grow epitaxially. Moreover, there is also no report from other researchers.

[0008] The material based on simple perovskite structures, such as BaTiO₃, SrTiO₃, PbTiO₃, PZT, and PLZT, has [this] a small anisotropy at a perovskite structure with a simple unit lattice. Therefore, orientation (001) growth (110) of a simple perovskite structure rather than it rotates and carries out grid adjustment in a field It thinks because it becomes orientation and grid adjustment is taken. Therefore, simple perovskite structure (001) An orientation epitaxial film is not obtained.

[0009] By the way, BaTiO₃, PbTiO₃, PZT, PLZT, etc. are ferroelectrics, and can realize a nonvolatile memory by combining with a semiconductor device. Although this memory uses the polarization reversal of a ferroelectric, the polarization shafts of ferroelectrics, such as BaTiO₃, PbTiO₃, PZT, and PLZT, are c shaft orientations of a perovskite structure. Therefore, in order to use the ferroelectric film of these for memory (001), it is. It is necessary to use an orientation film. However, as mentioned above, when the material of simple perovskite structures, such as BaTiO₃, PbTiO₃, PZT, and PLZT, is formed through YSZ on Si (001) The epitaxial film of orientation was not obtained until now.,

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The main purpose of this invention is offering the manufacture method of the laminating thin film which has the c-th page single orientation thin film which consists of a simple perovskite type of c-th page single orientation, or a tungsten-bronze type material, the substrate for the electron devices equipped with this laminating thin film, an electron device, and the aforementioned laminating thin film.

[0011] In order to solve such a technical problem, artificers discovered using the thin film which has high crystallinity and the flat nature of molecule level for the thin film which makes ZrO₂ a principal component, and that it was especially solvable by finding out the new crystal-growth method about a perovskite oxide thin film, as a result of repeating examination.

[0012]

[Means for Solving the Problem] Specifically, such a purpose is attained by this invention of following the (1) - (41).

(1) It is a laminating thin film equipped with the orientation thin film which the oxide thin film is formed on the semiconductor single crystal substrate, and at least one layer of this oxide thin film was formed by perovskite type or tungsten-bronze type dielectric materials on this oxide thin film including the epitaxial thin film which made the principal component the zirconium oxide stabilized with the zirconium oxide or the rare-earth-metal element (Sc and Y are included), and carried out c-th page single orientation to the substrate front face at parallel.

(2) The laminating thin film of the above (1) whose dielectric materials of a described [above] perovskite type or a tungsten-bronze type are a barium titanate, a strontium titanate, a zircon lead titanate (PZT), niobic-acid strontium barium (SBN), or niobic-acid barium lead (PBN).

(3) The above (1) or (2) laminating thin films whose aforementioned orientation thin film is an epitaxial film.

(4) The laminating thin film of the above (3) whose crystallographic-axis orientation relationship of the aforementioned orientation thin film and Si single crystal substrate the aforementioned semiconductor

single crystal substrate is Si single crystal substrate which has Si (100) side on a front face, and is a perovskite, or tungsten-bronze [100]//Si [010].

(5) A laminating thin film equipped with the orientation thin film whose crystallographic-axis orientation relationship it is formed with a perovskite type or tungsten-bronze type material on Si single crystal substrate formed with Si single crystal which has Si (100) side on a front face, and is an epitaxial film, and is a perovskite, or tungsten-bronze [100]//Si [010].

(6) The laminating thin film of the above (5) whose material of a described [above] perovskite type or a tungsten-bronze type is a barium titanate, a strontium titanate, a zircon lead titanate (PZT), niobic-acid strontium barium (SBN), or niobic-acid barium lead (PBN).

(7) The above (5) or (6) laminating thin films by which the oxide thin film containing at least one layer of epitaxial thin films which make a principal component the zirconium oxide stabilized with the zirconium oxide or the rare-earth-metal element (Sc and Y are included) is interposed between the aforementioned Si single crystal substrate and the orientation thin film.

(8) A laminating thin film equipped with the orientation thin film which is an epitaxial film formed by tungsten-bronze die materials on the semiconductor single crystal substrate.

(9) The laminating thin film of the above (8) whose aforementioned tungsten-bronze die materials are niobic-acid strontium barium (SBN) or niobic-acid barium lead (PBN).

(10) The above (8) or (9) laminating thin films whose aforementioned semiconductor single crystal substrate is Si single crystal substrate which has Si (100) side on a front face.

(11) the above -- a semiconductor -- a single crystal -- a substrate -- orientation -- a thin film -- between -- a zirconium oxide -- or -- the rare earth metal -- an element (Sc and Y are included) -- stabilizing -- having had -- a zirconium oxide -- a principal component -- ** -- carrying out -- epitaxial -- a thin film -- at least -- one -- a layer -- containing -- an oxide -- a thin film -- interposing -- having -- **** -- the above -- (-- eight --) -- (-- ten --) -- either --

(12) The laminating thin film which has an oxide thin film containing the 1st epitaxial film which made the principal component the zirconium oxide stabilized with the zirconium oxide or the rare-earth-metal element (Sc and Y are included), and was formed on the semiconductor single crystal substrate, and the orientation thin film which is the 2nd epitaxial film by the perovskite die materials directly formed on this 1st epitaxial film.

(13) The laminating thin film of the above (12) to which the perovskite die materials of the 2nd epitaxial film of the above make a principal component a barium titanate, strontium titanates, or these solid solutions.

(14) The above (12) or (13) laminating thin films whose crystallographic-axis orientation relationships of this Si single crystal substrate and an orientation thin film the aforementioned semiconductor single crystal substrate is Si single crystal substrate which has Si (100) side on a front face, and are perovskite [100]// Si [010].

(15) The laminating thin film which is formed with a metal or a conductive oxide on Si single crystal substrate which has Si (100) side on a front face, and equips a substrate front face and parallel with the conductive orientation thin film which is the c-th page or an epitaxial film which carried out a-th page single orientation.

(16) The laminating thin film of the above (15) which the aforementioned metal is a metal containing at least one sort in Pt, Ir, Os, Re, Pd, Rh, and Ru, and is the oxide or perovskite oxide with which the aforementioned conductive oxide contains In.

(17) The above (15) or (16) laminating thin films by which the oxide thin film containing at least one layer of epitaxial thin films which make a principal component the zirconium oxide stabilized with the zirconium oxide or the rare-earth-metal element (Sc and Y are included) is interposed between the aforementioned Si single crystal substrate and the conductive orientation thin film.

(18) A laminating thin film equipped with the orientation thin film which was formed with the metal or the conductive oxide on Si single crystal substrate which has Si (100) side on a front face, and was formed of a perovskite type or tungsten-bronze die materials at a substrate front face and parallel on the conductive orientation thin film which is the c-th page or an epitaxial film which carried out a-th page

single orientation, and this conductive orientation thin film.

(19) The laminating thin film of the above (18) which the aforementioned metal is a metal containing at least one sort in Pt, Ir, Os, Re, Pd, Rh, and Ru, and is the oxide or perovskite oxide with which the aforementioned conductive oxide contains In.

(20) The above (18) or (19) laminating thin films whose perovskite type or tungsten-bronze die materials of the aforementioned orientation thin film is a barium titanate, a strontium titanate, a zircon lead titanate (PZT), niobic-acid strontium barium (SBN), or niobic-acid barium lead (PBN).

(21) One laminating thin film of above-mentioned (18) - (20) whose aforementioned orientation thin films are epitaxial films.

(22) The laminating thin film of the above (21) whose crystallographic-axis orientation relationship of the aforementioned Si substrate and an orientation thin film is a perovskite, or tungsten-bronze [100]//Si [010].

(23) One laminating thin film of above-mentioned (18) - (22) whose field orientation relationships between the aforementioned Si single crystal substrate, a conductive orientation thin film, and an orientation thin film are a perovskite, or tungsten-bronze (001)// conductive thin film (001)// Si (100).

(24) the above -- Si -- a single crystal -- a substrate -- conductivity -- orientation -- a thin film -- between -- a zirconium oxide -- or -- the rare earth metal -- an element (Sc and Y are included) -- stabilizing -- having had -- a zirconium oxide -- a principal component -- ** -- carrying out -- epitaxial -- a thin film -- at least -- one -- a layer -- containing -- an oxide -- a thin film -- having interposed -- the above -- (- 18 -) -- - - - (- 23 --) -- either -- a laminating

(25) Composition of the zirconium oxide stabilized with the zirconium oxide or rare-earth-metal element (Sc and Y are included) of the aforementioned oxide thin film is $Zr_{1-x}R_xO_2$ -delta (here). R is a rare-earth-metal element containing Sc and Y, and is $x=0$ to 0.75, and delta=0-0.5 -- it is -- the laminating thin film of above-mentioned (1) - (5), (7), (11), and (12) - (14), (17) or, and (24)

(26) the composition element excluding [the zirconium oxide of the aforementioned oxide thin film] oxygen -- converting -- Zr -- more than 93mol% -- the laminating thin film of above-mentioned (1) - (5) to contain, (7), (11) or, and (12) - (14), (17), and (24) - (25)

(27) The laminating thin film of above-mentioned (1) - (5) whose half-value width of the rocking curve of reflection (002) of the aforementioned oxide thin film is 1.5 degrees or less, (7), (11) or, and (12) - (14), (17), and (24) - (26).

(28) the above -- an oxide -- a thin film -- a front face -- at least -- 80 -- % -- criteria -- length -- 500 -- nm -- ten -- a point -- the average of roughness height -- Rz -- two -- nm -- less than -- it is -- the above - - (- one --) -- - - - (- five --) -- (- seven --) -- (- 11 --) -- (- 12 --) -- - - - (- 14 --) -- (- 17 --) -- (- 24

(29) One laminating thin film of the above-mentioned (1) - (5), (7), (11), (17), and (24) - which contains at least the 1st epitaxial film to which the aforementioned oxide thin film makes a principal component the zirconium oxide stabilized by the zirconium oxide or the rare-earth-metal element (Sc and Y are included), and the 2nd epitaxial film by the perovskite die materials formed on it (28).

(30) The laminating thin film of the above (29) to which the perovskite die materials of the 2nd epitaxial film of the above make a principal component a barium titanate, strontium titanates, or these solid solutions.

(31) The above (29) or (30) laminating thin films whose crystallographic-axis orientation relationships of the aforementioned Si single crystal substrate and the 2nd epitaxial film by the aforementioned perovskite die materials are perovskite [100]// Si [010].

(32) The above (1) Substrate for electron devices equipped with one laminating thin film of - (31).

(33) The above (1) Electron device equipped with one laminating thin film of - (31).

(34) The oxide thin film formed on Si single crystal substrate and this Si single crystal substrate by the zirconium oxide stabilized with the zirconium oxide or the rare-earth-metal element (Sc and Y are included), It is the manufacture method of a laminating thin film equipped with the orientation thin film formed by the perovskite type or tungsten-bronze die materials on this oxide thin film. within a vacuum tub Supply by heating of Si single crystal substrate, introduction of the oxidizing gas into a vacuum tub, and the evaporation to the single crystal substrate front face of Zr or Zr, and at least one sort of rare-

earth-metal elements (Sc and Y are included) is performed. The manufacture method of the laminating thin film which forms in the front face of the aforementioned single crystal substrate the single orientation epitaxial film to which the aforementioned oxide thin film grows [make] epitaxially, and makes this the aforementioned oxide thin film.

(35) The zirconium oxide stabilized with the aforementioned zirconium oxide or the rare-earth-metal element (Sc and Y are included) is $Zr_{1-x}R_xO_2$ -delta (here, R is a rare-earth-metal element containing Sc and Y, and is $x=0-0.75$). Moreover, delta is 0-0.5. The manufacture method of the laminating thin film the above (34) which is the thing of composition.

(36) The above (34) using Si surface treatment substrate which has the surface structure of 1x1 formed in the substrate front face of Zr or Zr and at least one sort of rare-earth-metal elements (Sc and Y are included), and oxygen as the aforementioned Si single crystal substrate, or the manufacture method of the laminating thin film of (35).

(37) While the aforementioned Si surface treatment substrate forms Si oxide layer with a thickness of 0.2-10nm in Si single crystal substrate front face and sets substrate temperature as 600-1200 degrees C after this A oxidizing gas is introduced in a vacuum tub and the oxygen tension of the atmosphere near the substrate is set to 1×10^{-4} - 1×10^{-1} Torr at least. in this state The manufacture method of the laminating thin film the above (36) obtained by evaporating Zr or Zr, and at least one sort of rare-earth-metal elements (Sc and Y being included) on the substrate front face in which the aforementioned Si oxide layer was formed, and supplying it.

(38) the inside of the vacuum tub which introduced the oxidizing gas when forming the aforementioned Si oxide layer -- Si single crystal substrate -- 300-700 degrees C -- heating -- the manufacture method of the laminating thin film the above in a vacuum tub (37) which sets the oxygen tension of the atmosphere near the substrate to 1×10^{-4} to 4 or more Torrs at least, and forms Si oxide layer

(39) the above -- Si -- a single crystal -- a substrate -- a front face -- the -- near -- from -- a oxidizing gas -- injecting -- this -- Si -- a single crystal -- a substrate -- near -- only -- others -- a portion -- a oxidizing gas -- a partial pressure -- being high -- atmosphere -- making -- the above -- (-- 34 --) - (-- 38 --) -- either -- a laminating -- a thin film -- manufacture -- a method .

(40) Substrate surface area is the aforementioned Si single crystal substrate 10cm² The manufacture method of one laminating thin film of above-mentioned (34) - (39) which offers the aforementioned oxidizing gas quantity partial pressure atmosphere over the whole Si single crystal substrate, and forms a uniform oxide thin film substantially over the whole surface surface of this Si single crystal substrate by rotating a substrate while considering as the above thing.

(41) The manufacture method of one laminating thin film of above-mentioned (34) - (40) which heats the aforementioned Si single crystal substrate at 750 degrees C or more in case the aforementioned epitaxial film is formed.

[0013]

[Function] On the 1st [of this invention] oxide thin film (ground layer), the simple BEROBUSU kite film which is an orientation thin film can be grown epitaxially good. Further for example, it is $BaTiO_3$ - $Zr_{1-x}R_xO_2$ -Si. Then They are $BaTiO_3(001)//Zr_{1-x}R_xO_2$ about a field orientation relationship. - delta (001)// Si (100), And they are $BaTiO_3[100]/Zr_{1-x}R_xO_2$ about a crystallographic-axis direction. - It is made to grow up by delta[100]/ Si [010] (001), $BaTiO_3$ thin film of orientation can be obtained. Moreover, conductive epitaxial films, such as dielectric materials (a little more than), such as a tungsten-bronze type [type / {a stratified perovskite type (K_2NiF_4 type is included) is included} / compound perovskite / other simple perovskite types and], and a metal, and a conductive oxide, can be obtained on Si by using this laminating thin film as a ground layer, i.e., a buffer layer.

[0014] Moreover, when rotating a vacuum evaporationo substrate in the field especially, it is 2 10cm. A laminating oxide thin film uniform at the above large area and quality can be obtained.

[0015] In addition, a perovskite type oxide ($BaTiO_3$) single crystal film is formed by vapor codeposition on a single crystal oxide substrate, and the technology using controlling a composition ratio, heightening the pressure of oxygen only near the substrate, and a substrate with the specific orientation side is indicated by JP,2-258700,A in this membrane formation using the evaporation source of a separate

metallic element. For the laminating thin film by this invention, it begins by optimizing the conditions of further the following, and a field orientation relationship is $\text{BaTiO}_3(001) // \text{Zr}_{1-x}\text{RxO}_2 - \delta(001) // \text{Si}(100)$, and $\text{BaTiO}_3[100] // \text{Zr}_{1-x}\text{RxO}_2$ - Formation of the epitaxial film which are $\delta[100] // \text{Si}[010]$ is attained. Namely, composition $\text{Zr}_{1-x}\text{RxO}_2 - \delta$ formed on $\text{Si}(100)$ single crystal (here) The epitaxial film which has flat nature on the high crystallinity of R being the rare earth metal containing Sc and Y, and being $x = 0$ to 0.75 and $\delta = 0.5$ and molecule level is used as a vacuum evaporationo substrate, Making heating temperature of a vacuum evaporationo substrate into 1200 degrees C from 850 **, the formation early stages of BaTiO_3 , That is, it is on Si substrate (001) by what supply ratio Ba/Ti of a metallic element is set to 0-1 for in the field of 0-1nm of thickness (B site metal is supplied superfluously). Epitaxial film growth is enabled. BaTiO_3 The perovskite die materials and tungsten-bronze die materials of an except are also producible similarly. That is, B site metal is superfluously supplied in early stages of membrane formation.

[0016] Furthermore, the technology indicated by above-mentioned JP,2-258700,A is 2 10cm. The substrate which has the above large surface area is not targeted at all, but there is nothing even suggestion. There is only actually an example of 2 (about 15x15mm 2) also in JP,2-258700,A a substrate area of 2.25cm. It is 2 a substrate area of 10cm by rotating a substrate in a substrate side in this invention. The above is made possible.

[0017]

[Embodiments of the Invention] The laminating thin film by the 1st aspect of this invention The zirconium oxide stabilized with the zirconium oxide or the rare-earth-metal element (Sc and Y are included) is made into a principal component. The oxide thin film containing at least one layer of epitaxial thin films formed on the semiconductor single crystal substrate, And it is formed by the perovskite type or tungsten-bronze die materials on it by using this oxide thin film as a ground layer. It is characterized by c plane orientation, i.e., (001), orientation, and having more preferably c-th page single orientation and the orientation thin film which grew epitaxially still more preferably with a substrate front face at parallel.

[0018] In addition, the single orientation film in this specification means the thing of the crystallization film with which the target crystal face is equal to a substrate front face and parallel. concrete -- for example, a single (001) orientation film, i.e., a c-th page single orientation film, -- 10% or less of the maximum peak intensity of the field (00L) reflection of reflectivity other than a field (00L) by membranous 2 theta-theta X diffraction (XRD) -- desirable -- 5% or less of thing -- it is . in addition, this specification -- setting (00L) -- etc. (002) etc. -- the display which names an equivalent field generically -- it is -- etc. (L00) etc. -- ***** -- it is the same (001)

[0019] Moreover, when an epitaxial film makes the inside of a film surface a X-Y side and sets the Z-axis as the direction of thickness in this specification, the crystal is gathering and carrying out orientation to both the X-axis, a Y-axis, and Z shaft orientations. 10% or less of the maximum peak intensity of the field which the peak intensity of reflection of things other than the field made into the purpose specifically makes the purpose when measurement by the X diffraction is performed in the first place -- desirable -- 5% or less -- it is necessary to be . an epitaxial film (001), i.e., a c-th page epitaxial film, -- membranous 2 theta-theta X diffraction -- peak intensity other than a field (00L) -- 10% or less of the maximum peak intensity of a field (00L) -- desirable -- 5% or less -- it is . RHEED evaluation needs to show a spot or a streak pattern to the second. It can be called an epitaxial film if these conditions are satisfied. In addition, RHEED is a reflective high-speed electron diffraction (Reflection High Energy Electron Diffraction), and RHEED evaluation is the index of the orientation of the crystallographic axis in a film surface.

[0020] A simple perovskite type structure is a chemical formula ABO_3 . It is expressed. here, A and B express the each cation included in A site in the perovskite type crystal structure, and B site, respectively As for A, it is desirable that they are one or more sorts chosen from calcium, Ba, Sr, Pb, K, Na, Li, La, and Cd, and, as for B, it is desirable that they are one or more sorts chosen from Ti, Zr, Ta, and Nb.

[0021] The mol composition ratios of A/B in such a perovskite type compound are 0.8-1.2, and, as for a further, it is desirable that it is 0.9-1.1. Since it becomes possible to be able to secure the insulation of a

dielectric and to improve crystallinity by making A/B into this range, a dielectric property or strong dielectric characteristics is improvable. It becomes impossible on the other hand, to desire an improvement effect of crystallinity [A/B] less than by 0.8. Moreover, if A/B surpasses 1.2, the inclination for formation of a homogeneous thin film to become difficult will arise. Such a composition ratio of A/B is realized by controlling membrane formation conditions like the after-mentioned. Moreover, above-mentioned ABO₃ Composition of O which can be set is not limited to 3. The perovskite structure stabilized in an oxygen defect or hyperoxia depending on perovskite material may be constructed, and it is ABO_x. It sets and, as for the value of x, it is desirable that it is 2.7-3.3. Moreover, it can ask for the composition ratio of A/B from an X-ray fluorescence analysis.

[0022] As a simple perovskite type compound in this invention A₁+B₅+O₃, A₂+B₄+O₃, A₃+B₃+O₃, and AX BO₃, A (B'0.67B"0.33)O₃ and A (B'0.33B"0.67)O₃, A (B0.5+3 B0.5+5)O₃ and A (B0.5 2+B0.56+)O₃, A (B0.51+B0.57+)O₃ and A3+(B0.52+B0.54+) O₃, You may be any of A (B0.251+B0.755+)O₃, A (B0.53+B0.54+)O_{2.75}, and A(B0.52+B0.55+) O_{2.75} grade.

[0023] concrete -- CaTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃, KTaO₃, BiFeO₃, NaTaO₃, SrTiO₃, CdTiO₃, KNbO₃, LiNbO₃, LiTaO₃, PZT (PbZrO₃-PbTiO₃ system), and PLZT (PbZrO₃-PbTiO₃ system by which La₂O₃ was added) -- in addition to this, they are Pb system perovskites, these solid solutions, etc.

[0024] PLZT is PbZrO₃-PbTiO₃. It is the compound with which La was doped by PZT which is the solid solution of a system, and is ABO₃. If the notation is followed, it will be A=Pb0.89-0.91La 0.11 to 0.09, and B=Zr0.65Ti0.35, and it is O(Zr(Pb0.89-0.91La 0.11-0.09)0.65Ti0.35) 3. It is shown.

[0025] the simple perovskite compound with desirable using for this invention -- especially -- a titanate or a titanate content perovskite type compound -- it is -- for example, BaTiO₃, SrTiO₃, PLZT, PZT and CaTiO₃, and PbTiO₃ etc. -- it is desirable

[0026] Tungsten-bronze type structure is a chemical formula AB₂O₆. It is expressed. A and B express the each cation which goes into A site in tungsten-bronze-type-crystal structure, and B site, respectively here As for A, it is desirable that they are one or more sorts chosen from calcium, Ba, Sr, Pb, K, Na, Li, Cd, Sc, Y, and rare earth elements, and, as for B, it is desirable that they are one or more sorts chosen from Nb, Ta, Ti, and Zr.

[0027] The mol composition ratios of A/B in such a tungsten-bronze type compound are 0.3-0.7, and, as for a further, it is desirable that it is 0.4-0.6. Since it becomes possible to be able to secure the insulation of a dielectric and to improve crystallinity by making A/B into this range, a dielectric property or strong dielectric characteristics is improvable. It becomes impossible on the other hand, to desire an improvement effect of crystallinity [A/B] less than by 0.3. Moreover, if A/B surpasses 0.7, the inclination for formation of a homogeneous thin film to become difficult will arise. Such a composition ratio of A/B is realized by controlling membrane formation conditions like the after-mentioned.

Moreover, above-mentioned AB₂O₆ Composition of O which can be set is not limited to 6. The tungsten-bronze structure stabilized in an oxygen defect or hyperoxia depending on tungsten-bronze material may be constructed, and it is AB₂OX. It sets and, as for the value of x, it is desirable that it is 5.6-6.3. Moreover, it can ask for the composition ratio of A/B from an X-ray fluorescence analysis.

[0028] As tungsten-bronze die materials in this invention, you may be any of the tungsten-bronze die materials of Landoit-Borenstein Vol.16 publication of the collection of ferroelectric material. concrete -- Nb (Ba, Sr) 2O₆, PbNb 2O₆, NbO (Pb, Ba)6, PbTa 2O₆, BaTa 2O₆, PbNb 4O₁₁, and PbNb 2O₆ SrNb 2O₆ and BaNb 2O₆ etc. -- they are those solid solutions

[0029] An aforementioned simple perovskite type or aforementioned tungsten-bronze die materials has a barium titanate, a strontium titanate, and desirable PZT, SBN (Ba, Sr) (Nb 2O₆) and PBN (Pb, Ba) (Nb 2O₆) among the above. As for the aforementioned orientation thin film, it is desirable that it is an epitaxial film.

[0030] In this invention, the c-th page single orientation film which consists of compound perovskite type compounds {a stratified perovskite compound (the compound of K₂NiF₄ type structure is included) is included} can also be obtained.

[0031] Generally Bi system stratified compound is a formula among stratified perovskite compounds. It is expressed with Bi₂ Am-1 Bm O_{3m+3}. In the above-mentioned formula, m is the integer of 1-5, A is

either Bi, calcium, Sr, Ba, Pb, Na, K and rare earth elements (Sc and Y are included), and B is either Ti, Ta and Nb. concrete -- Bi₄Ti₃O₁₂, Bi₂SrTa₂O₉, and Bi₂SrNb₂O₉ etc. -- it is mentioned In this invention, any of these compounds may be used and these solid solutions may be used.

[0032] The substrate to be used may be a single crystal and may be semiconductors, such as a gallium arsenide and silicon. Among these, Si single crystal substrate is desirable. And it is desirable to use the field (100) of Si single crystal etc. so that it may become a substrate front face.

[0033] As for the crystallographic-axis orientation relationship of the aforementioned orientation thin film and Si, it is desirable that they are a perovskite, or tungsten-bronze [100]/Si [010]. In addition, Si is a cubic.

[0034] The laminating thin film by the 2nd aspect of this invention is formed by the perovskite type or tungsten-bronze die materials on Si single crystal substrate formed with Si single crystal which has Si (100) side on a front face preferably, is an epitaxial film and is equipped with the orientation thin film whose crystallographic-axis orientation relationship is a perovskite, or tungsten-bronze [100]/Si [010]. In this case, the above-mentioned orientation thin film is formed through direct or other thin films on Si single crystal substrate.

[0035] As for a described [above] perovskite type or tungsten-bronze die materials, it is desirable that they are a barium titanate, a strontium titanate, and PZT, SBN or PBN. It is desirable that the oxide thin film containing at least one layer of epitaxial thin films which make a principal component the zirconium oxide stabilized with the zirconium oxide or the rare-earth-metal element (Sc and Y are included) is interposed between the aforementioned Si single crystal substrate and an orientation thin film.

[0036] The laminating thin film by the 3rd aspect of this invention is equipped with the orientation thin film which is an epitaxial film formed by tungsten-bronze die materials on the semiconductor single crystal substrate. In this case, the above-mentioned orientation thin film is formed through direct or other thin films on a semiconductor single crystal substrate.

[0037] As for the material of the aforementioned orientation thin film, it is desirable that they are SBN or PBN. It is desirable that the oxide thin film containing at least one layer of epitaxial thin films which make a principal component the zirconium oxide stabilized with the zirconium oxide or the rare-earth-metal element (Sc and Y are included) is interposed between the aforementioned semiconductor single crystal substrate and an orientation thin film. And as for a semiconductor single crystal substrate, it is desirable that it is Si single crystal substrate which has Si (100) side on a front face.

[0038] The laminating thin film by the 4th aspect of this invention makes a principal component the zirconium oxide stabilized with the zirconium oxide or the rare-earth-metal element (Sc and Y are included), and is equipped with the oxide thin film which has the orientation thin film which are the 1st epitaxial film formed on the semiconductor single crystal substrate, and the 2nd epitaxial film formed by perovskite die materials, without preparing a mediation layer on this 1st epitaxial film.

[0039] As for the perovskite die materials of the 2nd epitaxial film, it is desirable that it is what makes a principal component a barium titanate, strontium titanates, or these solid solutions, and it is desirable that it is what makes a barium titanate a principal component especially. A semiconductor single crystal substrate is Si single crystal substrate, and it is desirable that the crystallographic-axis orientation relationships of this Si single crystal substrate and an orientation thin film are perovskite [100]/Si [010]. such 2nd epitaxial film -- a front face -- 80% or more, 95% [1nm or less] or more 2nm or less of preferably, the ten-point average of roughness height Rz with a criteria length of 500nm is desirable, and it is 0.5nm or less still more preferably more preferably 90% or more In this invention, such a flat front face is easily realizable. In addition, in this specification, when ten or more arbitrary places distributed over the average over the whole thin film as Rz is 2nm or less in 80% or more of a front face are measured, it means that Rz is 2nm or less in 80% or more of the part. Rz can be measured with an atomic force microscope (AFM).

[0040] Although the orientation thin film which consists of perovskites other than the 2nd epitaxial film component etc. is formed on the laminating thin film of the 4th aspect as described above, since the 2nd epitaxial film is excellent in crystallinity and surface flat nature, a good orientation thin film is obtained.

[0041] The laminating thin film by the 5th aspect of this invention is an epitaxial film which is formed by at least one sort in the metal chosen from Pt, Ir, Os, Re, Pd, Rh, and Ru on Si single crystal substrate which has Si (100) side on a front face, or is formed with a conductive oxide, and is equipped with the c-th page or the orientation thin film which carried out a-th page single orientation in parallel with a substrate.

[0042] It is desirable that the oxide thin film containing at least one layer of epitaxial thin films which make a principal component the zirconium oxide stabilized with the zirconium oxide or the rare-earth-metal element (Sc and Y are included) is interposed between the aforementioned Si single crystal substrate and an orientation thin film.

[0043] The laminating thin film by the 6th aspect of this invention is equipped with the orientation thin film formed by the epitaxial film which is formed by at least one sort in the metal chosen from Pt, Ir, Os, Re, Pd, Rh, and Ru on Si single crystal substrate formed with Si single crystal which has Si (100) side on a front face, or is formed with a conductive oxide and the perovskite type, or tungsten-bronze die materials.

[0044] As for a described [above] perovskite type or tungsten-bronze die materials, it is desirable that they are a barium titanate, a strontium titanate, and PZT, PBN or SBN. As for the aforementioned orientation thin film, it is desirable that it is an epitaxial film.

[0045] As for the crystallographic-axis orientation relationship of the aforementioned Si substrate and an orientation thin film, it is desirable that they are a perovskite, or tungsten-bronze [100]/Si [010].

[0046] Between the aforementioned Si single crystal substrate, a metal, or a conductive oxide thin film, you may interpose the oxide thin film containing at least one layer of epitaxial thin films which make a principal component the zirconium oxide stabilized with the zirconium oxide or the rare-earth-metal element (Sc and Y are included).

[0047] It is desirable that the crystallographic-axis orientation relationships between the aforementioned Si single crystal substrate, a metal or a conductive oxide thin film, and an orientation thin film are perovskite, tungsten-bronze [100]/ metal, or conductive oxide [100]/ Si [010]. An oxide thin film takes orientation (001).

[0048] As mentioned above, in the laminating thin film of the 1st - the 6th aspect, it is desirable that they are the following contents.

[0049] In each the 1-3rd and 5-6th aspects, you may be two-layer [which contains at least the 1st epitaxial film to which the aforementioned oxide thin film makes a principal component the zirconium oxide stabilized by the zirconium oxide or the rare-earth-metal element (Sc and Y are included), and the 2nd epitaxial film by the perovskite die materials formed on it like the 4th aspect], or the oxide thin film of multilayer structure. In addition, as for the perovskite die materials of the 2nd epitaxial film, it is desirable to form a barium titanate, strontium titanates, or these solid solutions as a principal component. In this case, the orientation thin film formed on the 2nd [of an oxide thin film] epitaxial film consists of other than the 2nd epitaxial film component. Moreover, as for the above-mentioned perovskite die materials and the orientation relationship of Si substrate, it is desirable that they are perovskite [100]/Si [010]. The film / Si structure which makes a principal component the zirconium oxide stabilized with this perovskite / zirconium oxide, or rare earth are effective for raising the crystallinity of electrode layers, such as ferroelectrics, such as the orientation thin film further formed on this structure, for example, PZT and SBN, and Bi stratified compound, and Pt, and obtaining c-th page single orientation or an epitaxial film. Moreover, it functions as an insulator of the so-called MFIS structure of a metal-ferroelectric-insulator-semiconductor, and the MFMIS structure of a metal-ferroelectric-metal-insulator-semiconductor.

[0050] As for composition of the zirconium oxide stabilized with the zirconium oxide or rare-earth-metal element (Sc and Y are included) of the aforementioned oxide thin film, it is desirable that it is $Zr_{1-x}R_xO_2$ -delta (it is here, and R is a rare-earth-metal element (Sc and Y are included), and is $x=0$ to 0.75 and $\delta=0-0.5$).

[0051] As for the half-value width of the rocking curve of reflection (002) of the aforementioned oxide thin film, it is desirable that it is 1.5 degrees or less. Here, now, generally, about 0.7 degrees especially

of lower limits are about 0.4 degrees.

[0052] the front face of the aforementioned oxide thin film -- 80% or more, 95% [0.8nm or less] or more 2nm or less of preferably, the ten-point average of roughness height Rz with a criteria length of 500nm is desirable, and it is 0.5nm or less still more preferably more preferably 90% or more

[0053] The basic structure of the laminating thin film of this invention is equipped with the oxide thin film formed when required on a semiconductor single crystal substrate, and the orientation thin film formed on this oxide thin film. Here, at least one layer in an oxide thin film is composition Zr_{1-x}R_xO_{2-delta} (it is here). R It is a rare-earth-metal element (Sc and Y are included), and is the epitaxial film of X= 0 to 0.75, and delta=0-0.5. On this oxide thin film, the laminating of the orientation thin film whose crystal structures are nothing and composition BaTiO₃ grade about a perovskite structure is carried out one by one. These field orientation relationships are BaTiO₃(001)// Zr_{1-x}R_xO_{2-delta}(001)// Si (100), and a crystallographic-axis orientation relationship are BaTiO₃[100]// Zr_{1-x}R_xO_{2-delta}. - It is desirable to consist of structures which are delta[100]// Si [010].

[0054] By the analogy from the conventional examples, such as YBCO, (001) If it is going to obtain the BaTiO₃ epitaxial film of orientation The field orientation relationship is BaTiO₃(001)// Zr_{1-x}R_xO_{2-delta}(001)// Si (100), And BaTiO₃[110]// Zr_{1-x}R_xO_{2-delta} - It is set to delta[100]// Si [010], and it is presumed that 45 degrees rotates within the c-th page to the grid of Zr_{1-x}R_xO_{2-delta}, and the unit lattice of BaTiO₃ can take adjustment of a grid, and grows epitaxially. However, according to the experiment of artificers, composition is difficult and such a field relation is BaTiO₃(001)// Zr_{1-x}R_xO_{2-delta}(001)// Si (100), and BaTiO₃[100]// Zr_{1-x}R_xO_{2-delta} - It found out that it could constitute from relation between delta[100]// Si [010].

[0055] That is, the lattice constant of the a-axis of a Zr_{1-x}R_xO_{2-delta} film is BaTiO₃[110]// Zr_{1-x}R_xO₂ which rotates and carries out grid adjustment in the above-mentioned 45-degree side although the a-axis of BaTiO₃ is 0.40 in 0.52. - In the relation between delta[100]// Si [010], misfit becomes 8.4%. However, grid adjustment relation BaTiO₃[100]// Zr_{1-x}R_xO₂ by this invention - Although the a-th page of BaTiO₃ crystal and the a-th page of a Zr_{1-x}R_xO_{2-delta} crystal do not rotate but it has consistency as it is in delta[100]// Si [010] Under the present circumstances, Zr_{1-x}R_xO_{2-delta} grid (0.52 x3=1.56nm) It receives and is BaTiO₃4 grid (0.4 x4=1.60nm). It has consistency. At this time, misfit is well matched with 2.6%. Therefore, at this invention, they are BaTiO₃[100]// Zr_{1-x}R_xO_{2-delta}. - The relation between delta[100]// Si [010] is used (001), Epitaxial BaTiO₃ film of orientation can be obtained.

[0056] As for an oxide thin film, it is desirable to have single crystal orientation. Since a grain boundary exists in the thin film which has two or more crystal faces, this is because epitaxial growth of the orientation thin film on it becomes impossible.

[0057] It is desirable to be good and for front-face nature to be flatter also in molecule level, as the crystallinity of an oxide thin film is high, in order that an oxide thin film may form on it BaTiO₃ film which is an orientation thin film. The YSZ film obtained conventionally, for example, Appl.Phys.Lett.57, (11) 1161-1163 (1990), Japanese Journal of Applied Physics, vol.27, No.4, and L1404 (1988) In what was indicated, the outstanding flat nature is not suitable for not realizing but forming a quality orientation thin film on it. In this invention, since the oxide thin film which is excellent in crystallinity and front-face nature is obtained by the method of mentioning later, a quality orientation thin film can be formed on it.

[0058] The crystallinity of an oxide thin film can be evaluated by the half-value width of the rocking curve of the reflective peak in XRD (X diffraction), and the pattern of the image by RHEED. Moreover, the streak nature of a RHEED image and surface roughness (ten-point average of roughness height Rz) can estimate front-face nature.

[0059] The above-mentioned oxide thin film of this invention (002) The half-value width of the rocking curve of reflection of a field and surface flat nature are as having mentioned above. Moreover, RHEED of the above-mentioned oxide thin film Streak nature of an image is high. Namely, RHEED An image is a streak and, moreover, sharp.

[0060] By the above, crystallinity and its front-face nature of both the oxide thin films of this invention are good. in addition, the half-value width and a criteria length of 500nm of the above-mentioned

rocking curve although there is especially no lower limit of the ten-point average of roughness height Rz, so that it is small -- this -- better -- it is -- ** Now, the grade and the 10 average-mark granularity Rz to which the half-value width of a rocking curve described the lower limit above are about 0.1nm.

[0061] For the epitaxial film which makes a principal component the zirconium oxide stabilized with the zirconium oxide or rare-earth-metal element (Sc and Y are included) as an oxide thin film, composition is ZrO₂ substantially. The stabilized zirconia which added a thing and rare earth (Sc and Y are included) is desirable. The addition rare earth elements used for a stabilized zirconia have Y, Pr, Ce, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, and desirable Er.

[0062] The kind is chosen in order for a rare-earth-metal element (Sc and Y are included) to make the lattice constant of Si substrate, the lattice constant of an orientation thin film, and the lattice constant of this oxide thin film match preferably. For example, the lattice constant of Zr_{0.7}Y_{0.3}O_{2-delta} using Y as a rare-earth-metal element (Sc and Y are included) was 0.52nm. This value can be changed with the value of x. For example, as mentioned above, it can match with Zr_{1-x}Y_xO_{2-delta} crystal 3 grid to BaTiO₃ crystal 4 grid, and the value of further x can adjust.

[0063] However, within the limits of x, a limitation has the field of matching which can be adjusted. Then, by changing the kind of rare earth, matching can be made possible. For example, Pr of rare earth is used instead of Y. It is possible to enlarge the lattice constant of Zr_{1-x}Y_xO_{2-delta} at this time, and matching with BaTiO₃ crystal can be optimized. Thus, the grid of an oxide thin film and an orientation thin film can be made to match preferably by choosing the kind and amount of rare earth in an oxide thin film.

[0064] ZrO₂ It applies to a room temperature from an elevated temperature, and cubic -> tetragonal -> monoclinic system and phase transition are produced. It is the stabilized zirconia which added rare earth elements in order to stabilize a cubic. It depends for the crystallinity of a Zr_{1-x}Y_xO_{2-delta} film on the range of x. Jpn.J.Appl.Phys.27 x becomes a tetragonal phase or a monoclinic system crystal in the composition region which is less than 0.2 as reported to (8) L1404-L1405 (1988). Until now, the epitaxial film of single orientation is obtained for x only in 0.2 or more cubic fields. However, although x is a cubic in the field exceeding 0.75, single orientation is not acquired but the crystal of orientation (111) mixes it, for example (001). On the other hand, in the field used as a tetragonal phase or monoclinic system, it is J.Appl.Phys.58. (6) Orientation sides other than what it is going to obtain mix, and the epitaxial film of single orientation is not obtained as stated also to 2407-2409 (1985).

[0065] In the field in which x exceeds 0.75, although our experiment was also a cubic, fields other than the crystal face made into the purpose mixed it. For example, when it was going to obtain the epitaxial film (001) of Zr_{1-x}Y_xO_{2-delta}, in this range, the crystal of (111) mixed and x became as large [membranous surface irregularity] as about 5nm. Front-face nature tends to get worse with increase of x. And it is BaTiO₃ on this. When the film was formed, single (001) orientation was not able to be acquired. In addition, on these specifications, it may be displayed as orientation not only by c plane orientation but by the case of cubic a plane orientation (001).

[0066] the upper limit [in / Zr_{1-x}Y_xO_{2-delta} / based on such an experiment] of x -- desirable -- 0.75 -- it is more preferably referred to as 0.50 And in order to obtain a flatter front face, x is 0.10 or less more preferably 0.25 or less.

[0067] In addition, the zirconium oxide which does not include an oxygen defect is a chemical formula ZrO₂. Although it could express, since the amount of oxygen changed with the kinds, amounts, and valences of the added metallic element, the zirconium oxide which added rare earth expressed composition of the oxide thin film of this invention as chemical formula Zr_{1-x}Y_xO_{2-delta} using delta. delta is usually zero to about 0.5.

[0068] moreover, the ratio of Zr in the composition element excluding [the oxide thin film containing Zr] oxygen -- desirable -- more than 93mol% -- more -- desirable -- 93mol% ** -- further -- desirable -- more than 95mol% -- especially -- desirable -- more than 98mol% -- it is more than 99.5mol% most preferably As purity is high, it is more desirable as an interlayer for whom insulation resistance also becomes high and a leakage current also needs an insulating property from a bird clapper small. Moreover, ZrO₂ ZrO₂ since a hysteresis is small in the C-V property and the interface property is

excellent as an MIS element, when metal-insulator-semiconductor structure (MIS structure) is constituted compared with YSZ It is desirable as an interlayer. Now, the upper limit of the content of Above Zr is 99.99%. Zr of the oxide thin film containing Zr and elements other than O are impurities, such as rare earth metal and P, etc. As for an oxide interlayer, what is excellent in crystallinity and surface flat nature is desirable.

[0069] Moreover, x which especially the above-mentioned oxide thin film mentioned above 0.2 When it is the epitaxial film of the high grade ZrO_2 which it is more than % [93mol] it seems that the ratio of Zr in the composition element except the small field of the following, especially oxygen mentioned above, it is desirable that it is a single orientation epitaxial film. Although x said that the epitaxial film is conventionally obtained in 0.2-0.75 in $Zr_{1-x} Rx O_2$ -delta, by the high grade ZrO_2 which was mentioned above, the thin film which has the crystallinity further described above by single orientation and front-face nature was not obtained until now.

[0070] However, as a result of this invention persons' repeating examination, by forming by the method of mentioning later, using the high grade ZrO_2 mentioned above, it is single orientation and the thin film which has the crystallinity further described above and front-face nature was obtained. this composition -- setting -- the difference of a coefficient of thermal expansion with Si substrate -- a basis -- the reduction effect of residual stress of seeming **** was checked Since this effect is remarkable, this thinks that residual stress with Si is reduced by the phase transition of ZrO_2 , as the purity of ZrO_2 goes up. Moreover, YSZ Compared with a film, the zirconium-oxide thin film of a high grade has membranous high resistance, and it is excellent also as an insulator layer.

[0071] The more the purity of a zirconium-oxide thin film is high, it excels in insulation and, the more residual stress also decreases.

[0072] Moreover, with the present high grade-ized technology, it is ZrO_2 . HfO_2 Since it is difficult, separation is ZrO_2 . Purity has usually pointed out the purity in $Zr+Hf$. Therefore, ZrO_2 in this specification Purity is HfO_2 although it is the value computed by having considered that Hf and Zr were these elements. It sets to this invention and is ZrO_2 . Completely, in order to function similarly, it is satisfactory. Although the zirconium-oxide thin films of a high grade may be any of cubic (100) orientation, tetragonal (001) orientation, and monoclinic system (001) orientation, it is desirable that it is especially monoclinic system (001) orientation.

[0073] If the composition $Zr_{1-x} Rx O_2$ -delta epitaxial film explained above is used as an oxide thin film of the laminating thin film of this invention, the disturbance of the physical quantity by the grain boundary etc. will be lost, and the crystallinity of orientation thin films, such as $BaTiO_3$ film which is an orientation thin film formed on it, will improve. On the bad oxide thin film of front-face nature and crystallinity, it is $BaTiO_3$ (001). It is difficult to obtain the single orientation epitaxial film which is an orientation thin film. As [stated / already] (110) That an orientation side is intermingled (110) **** Orientation grows preferentially. Growth conditions of the orientation thin film which prepares and mentions the outstanding oxide thin film of front-face nature and crystallinity later (001), The epitaxial perovskite thin film of orientation is obtained. If an epitaxial perovskite thin film good on an epitaxial oxide thin film is obtained, other still better perovskite crystal films on this, a tungsten-bronze crystal film, and a metallic-crystal film will be obtained. In this case, the whole two-layer structure of the 1st epitaxial film of composition $Zr_{1-x} Rx O_2$ -delta, and the perovskite and the 2nd epitaxial film which consists of $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, or these solid solutions preferably is an oxide thin film (ground layer), and it will be said that other quality orientation films, i.e., the good perovskite film of a stacking tendency, a tungsten-bronze film, and a metal membrane are obtained on it.

[0074] When using the layered product of both thin films as a ground layer, about 2-50nm and an orientation thin film (the 2nd epitaxial film) have [the oxide thin film (the 1st epitaxial film) containing Zr] about 1-50nm and about a total of three -100nm desirable although the thickness of an oxide thin film and an orientation thin film changes with uses. When using only the oxide thin film containing Zr as a ground layer, the oxide thin film containing Zr is 10nm or more more preferably, and is 100nm or less 200nm or less 2nm or more preferably. And when using a perovskite or the orientation thin film of a tungsten bronze as a ferroelectric layer, it considers as the thickness of about 20-1000nm.

[0075] When using the above-mentioned two-layer structure as a ground layer, both the oxide thin films and perovskite orientation thin films that contain Zr in the grade which does not spoil the crystallinity of an oxide thin film and front-face nature have a thin good thing. Especially when using as an insulating layer of MFIS or MFMIS structure, since the thin film which makes a principal component ZrO₂ which is an oxide thin film is excellent in insulation, it is desirable to set an oxide thin film to about 2-500nm. Moreover, when using as an oxide layer of a semiconductor device like the dielectric layer of an MIS capacitor, or the gate oxide layer of MISFET, it is desirable to make thin especially 0.5-20nm of oxide thin films with 1-10nm, and to set an orientation thin film to 5-300nm. This is for making high capacity as a capacitor of a laminating thin film.

[0076] In addition, it is good on a zirconium-oxide system thin film which was described above also as an oxide thin film of composition of having carried out the laminating of the rare earth oxide system thin film explained below. In this case, an orientation thin film is formed on a rare earth oxide system thin film. Moreover, in the ground layer of composition of having carried out the laminating of the 1st and the 2nd epitaxial film, the layered product of a zirconium-oxide system thin film and a rare earth oxide system thin film is considered to be the 1st epitaxial film. Moreover, the range with the desirable thickness of this layered product is the same as the thickness range of the zirconium-oxide system thin film when not preparing a rare earth oxide system thin film. As for each of both thin films, it is desirable in this layered product that it is the thickness which is not less than 0.5nm.

[0077] As for this rare earth oxide system thin film, it is desirable to consist of substantially rare earth oxides of Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu which contain at least one sort of Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, and Er especially at least one sort. In addition, the ratio is arbitrary when using two or more sorts of rare earth elements.

[0078] The rare earth oxide system thin film of orientation (001) is obtained by forming on the zirconium-oxide system thin film of orientation (001), although it is not based on the plane orientation of a substrate but orientation (111) is shown, in forming such a rare earth oxide system thin film directly on a substrate. When the stabilized zirconia described above as an oxide thin film is used, a hysteresis is seen by the C-V property and it sets at this point, and it is ZrO₂. It is inferior to a high grade film. In this case, the hysteresis of a C-V property can be abolished by carrying out the laminating of the rare earth oxide system thin film on a zirconium-oxide system thin film. Moreover, matching of the grid adjustment between ferroelectric layers becomes better by carrying out the laminating of the rare earth oxide system thin film. When the laminating of the rare earth oxide system thin film is carried out, an element distribution may be a uniform film and a zirconium-oxide system thin film may be an inclination structure film from which composition changes in the direction of thickness. When considering as an inclination structure film, while applying to a rare earth oxide system thin film side from a substrate side and increasing gradually or gradually the rare-earth-elements content in a zirconium-oxide system thin film, Zr content is decreased gradually or gradually. By considering as such an inclination structure film, it becomes easy for the misfit of the grid between a zirconium-oxide system thin film and a rare earth oxide system thin film to become small, or to stop existing, and to make a rare earth oxide system thin film into the epitaxial film of high crystallinity. As for the rare earth elements added to a rare earth oxide system thin film, in the case of such a laminated structure, it is desirable to use the same thing as the rare earth elements added to a zirconium-oxide system thin film.

[0079] You may introduce an additive into a zirconium-oxide system thin film and a rare earth oxide system thin film for a property improvement. For example, if alkaline-earth elements, such as calcium and Mg, are doped in these layers, a membranous pinhole can decrease and leak can be suppressed. Moreover, aluminum and Si are effective in raising membranous resistivity. Furthermore, transition-metals elements, such as Mn, Fe, Co, and nickel, can form the level (trap level) by the impurity into a film, and conductive control is attained by using this level.

[0080] In addition, in the laminating thin film of this invention, the substrate front face of Si single crystal substrate, i.e., an insulating layer membrane formation front face, oxidizes shallowly (for example, 5nm below a grade), and layers, such as SiO₂, may be formed. This is because the oxygen in the oxide thin film made into a principal component may diffuse ZrO₂ on the substrate front face of Si

single crystal substrate. Moreover, depending on the method of membrane formation, Si oxide layer may remain on Si substrate front face at the time of oxide thin film formation.

[0081] The orientation thin film formed on it by using as a ground layer the oxide thin film which consists of the above 1st and the 2nd epitaxial film Perovskites other than the perovskite which constitutes the 2nd epitaxial film, For example, simple perovskites, such as PbTiO₃, PZT, PLZT, and other Pb system perovskites; The compound perovskite containing a stratified perovskite (K₂NiF₄ type is included), for example, (Sr, Ba), such as Bi system perovskite, -- Nb₂O₆ and Nb (Pb, Ba) 2O₆ etc. -- it is a tungsten-bronze type oxide etc., for example, the ferroelectric (F) of MFIS structure is constituted in addition, as an orientation thin film formed on the ground layer of the above-mentioned two-layer structure Specifically high-temperature superconductivity films, such as Bi system oxide superconductivity film and a YBa₂ Cu₃ O₇₋₈ superconductivity (YBCO) film, and a further La_{1-x} Sr_x CoO₃ and La_{1-x} Sr_x Ca_x RuO₃ etc. -- semiconductors, such as an oxide electric conduction film, In₂O₃, In₂O₃ (Sn dope), other oxide electric conduction films, Pt, Si and germanium, and GaAs, and the film of metal are mentioned In addition, about a conductive oxide film, it mentions later further.

[0082] The oxide thin film of the one layer or multilayer structure of this invention is suitable for the insulator of the MFIS structure of a metal-ferroelectric-insulator-semiconductor, or the MFMIS structure of a metal-ferroelectric-metal-insulator-semiconductor as aforementioned. MFIS structure -- a semiconductor -- preferably, one layer or the oxide thin film of multilayer structure may be prepared on Si (100) side, and the dielectric thin film or other ferroelectric thin films of this invention may be prepared on this

[0083] On the other hand, with MFMIS structure, the oxide thin film of two-layer structure is prepared as an insulating layer (I) preferably [it is desirable and] on Si (100) side, a conductive epitaxial film is formed as a metal-electrode film on this, and this invention or other ferroelectric thin films are prepared further.

[0084] A metal-electrode thin film is used as a conductive thin film required since MFMIS structure required for the electrode for ferroelectric thin films and memory application of a ferroelectric thin film is constituted. That is, it is formed by at least one kind in the metal chosen from Pt, Ir, Os, Re, Pd, Rh, and Ru on Si single crystal substrate which has Si (100) side on a front face, a tetragonal phase (001) or the epitaxial film which carried out cubic (100) single orientation is formed in a substrate front face and parallel, and this is used as a metal-electrode thin film.

[0085] Although its metal is desirable, even if an electrode thin film is not a metal, it should just be a conductive epitaxial film. While a conductive epitaxial film functions as an electrode of the ferroelectric layer bottom, a crystalline high ferroelectric layer also with sufficient grid adjustment with this interlayer is obtained.

[0086] A metal-electrode thin film has desirable metal simple substance or alloy containing at least one sort of Pt, Ir, Os, Re, Pd, Rh, and Ru. As for the conductive oxide film as a conductive epitaxial film, it is desirable that the following conductive oxides are included.

[0087] NaCl type oxide: TiO, VO, NbO, RO 1-x (here, R: one or more kinds of rare earth (Sc and Y are included) and 0 <= x < 1), LiVO₂ grade.

[0088] Spinel type oxide: Li₂Ti₂O₄, LiM_xTi_{2-x}O₄ (here, it is M=Li, Cr [aluminum and Cr], and 0 < x < 2), Li_{1-x}M_xTi₂O₄ (being here M=Mg, Mn, 0 < x < 1), Li₂V₂O₅, Fe₃O₄, etc.

[0089] The perovskite type oxide ReO₃, WO₃, M_xReO₃ (here): M metal, 0 < x < 0.5, M_xWO₃ (here, it is M= metal and 0 < x < 0.5), A₂P₈W₃₂O₁₁₂ (here) A=K, Rb, Tl, NaxTayW_{1-y}O₃ (here) 0 <= x < 1, 0 < y < 1, RNbO₃ (here, R: one or more kinds of rare earth (Sc and Y are included)), Na_{1-x}Sr_xNbO₃ (here) 0 <= x <= 1, RTiO₃ (here, R: one or more kinds of rare earth (Sc and Y are included)), Can+1TinO_{3n+1-y} (here) n= -- 2, 3, ..., y > 0, CaVO₃, SrVO₃, and R_{1-x}Sr_xVO₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), 0 <= x <= 1, R_{1-x}BaxVO₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), 0 <= x <= 1, Sm_{n+1}V_nO_{3n+1-y} (here) n= -- 1, 2, and 3...., y > 0, and Ban+1V_nO_{3n+1-y} (here) n= -- 1, 2, and 3...., y > 0, and R₄BaCu₅O_{13-y} (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), 0 <= y, R₅SrCu₆O₁₅ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), and R₂SrCu₂O_{6.2} (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), R_{1-x}Sr_xVO₃

(here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), CaCrO₃, SrCrO₃, RMnO₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), and R_{1-x}Sr_xMnO₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), 0<=x<=1, R_{1-x}BaxMnO₃ (here) R: Rare earth [one or more kinds of] (Sc and Y are included), 0<=x<=1, and calcium_{1-x}R_xMnO_{3-y} (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), 0<=x<=1, 0 <=y, CaFeO₃ and SrFeO₃, BaFeO₃, SrCoO₃, BaCoO₃, RCoO₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), and R_{1-x}Sr_xCoO₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), 0<=x<=1, R_{1-x}BaxCoO₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), 0<=x<=1, RNiO₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), and RCuO₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), and RNbO₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), Nb₁₂O₂₉, CaRuO₃, calcium_{1-x}R_xRu_{1-y}MnyO₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), 0<=x<=1, 0 <=y <=1, SrRuO₃, calcium_{1-x}MgxRuO₃ (here) 0<=x<=1, calcium_{1-x}SrxRuO₃ (here, it is 0 < x < 1), BaRuO₃, calcium_{1-x}BaxRuO₃ (here) 0 < x < 1, RuO (Ba, Sr)₃, Ba_{1-x}K_xRuO₃ (here) 0 < x <= 1, RuO (R, Na)₃ (here, R: one or more kinds of rare earth (Sc and Y are included)), RhO (R, M)₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), M=calcium, Sr, Ba, SrIrO₃, BaPbO₃, PbO(Ba, Sr)_{3-y} (here) 0<=y<1, BaPb_{1-x}BixO₃ (here, it is 0 < x <= 1), Ba_{1-x}K_xBiO₃ (here) 0 < x <= 1, Sr(Pb, Sb) O_{3-y} (here, it is 0 <=y<1), Sr(Pb, Bi) O_{3-y} (here) 0 <=y<1, Ba(Pb, Sb) O_{3-y} (here, it is 0 <=y<1), Ba(Pb, Bi) O_{3-y} (here) 0 <=y<1, MMoO₃ (here, they are M=calcium, Sr, and Ba), and TiO (Ba, calcium, Sr) 3-x (here, it is 0 <=x) etc. .

[0090] Stratified perovskite type oxide (K₂NiF₄ type is included): R_{n+1}NinO_{3n+1} (here) It is one or more kinds, the integer of n=1-5, and R_{n+1}CunO_{3n+1} (here) among R:Ba and Sr. Rare earth (Sc and Y are included) R:Ba and Sr Rare earth (Sc and Y are included) inside -- one or more kinds and n= -- the integer of 1-5, Sr₂RuO₄, Sr₂RhO₄, Ba₂RuO₄, and Ba₂RhO₄ etc. .

[0091] Pyrochlore type oxide: R₂V₂O_{7-y} (here, R: one or more kinds of rare earth (Sc and Y are included) and 0 <= y < 1), Tl₂Mn₂O_{7-y} (here) 0<=y<1, R₂Mo₂O_{7-y} (here, R: one or more kinds of rare earth (Sc and Y are included) and 0 <= y < 1), R₂Ru₂O_{7-y} (here) They are one or more kinds, 0<=y<1, and Bi_{2-x}PbxPt_{2-x}RuxO_{7-y} (here) among R:Tl, Pb, and Bi. Rare earth (Sc and Y are included) 0<=x<=2, 0<=y<1, Pb₂(Ru, Pb) O_{7-y} (here) 0<=y<1, R₂Rh₂O_{7-y} (here, it is one or more kinds and 0 <=y < 1 among R:Tl, Pb, Bi, Cd, and rare earth (Sc and Y are included)), R₂Pd₂O_{7-y} (here) They are one or more kinds, 0<=y<1, and R₂Re₂O_{7-y} (here) among R:Tl, Pb, Bi, and Cd. Rare earth (Sc and Y are included) R:Tl, Pb, Bi, Cd, 0<=y<1, R₂Os₂O_{7-y} Rare earth (Sc and Y are included) (here) They are one or more kinds inside. R:Tl, Pb, Bi, Cd, 0<=y<1, R₂Ir₂O_{7-y} Rare earth (Sc and Y are included) (here) They are one or more kinds inside. R:Tl, Pb, Bi, and Cd Rare earth (Sc and Y are included) They are one or more kinds inside. R₂Pt₂O_{7-y} (here, it is one or more kinds and 0<=y<1 among R:Tl, Pb, Bi, Cd, and rare earth (Sc and Y are included)), etc.

[0092] Other oxides: R₄Re₆O₁₉ (here, R: one or more kinds of rare earth (Sc and Y are included)), R₄Ru₆O₁₉ (here) R : One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), Bi₃Ru₃O₁₁, V₂O₃, and Ti₂O₃, Rh₂O₃, VO₂, CrO₂, NbO₂, MoO₂, WO₂, ReO₂, RuO₂, RhO₂, OsO₂, IrO₂, PtO₂, PdO₂, V₃O₅, V_nO_{2n-1} (integer of n= 4 to 9), SnO_{2-x} (here) 0<=x<1, La₂Mo₂O₇, O(M, Mo) (here, they are M=Na, K, Rb, and Tl), MonO_{3n-1} (n= 4, 8, 9, 10), Mo₁₇O₄₇, Pd_{1-x}LixO (being here x<=0.1), etc. The oxide containing In.

[0093] The oxide or the conductive perovskite oxide which contains In especially among these is desirable. Especially In₂O₃, In₂O₃ (Sn dope), and RCoO₃, RMnO₃, RNiO₃, R₂CuO₄, CoO (R, Sr)₃, RuO (R, Sr, calcium)₃, RuO (R, Sr)₃, SrRuO₃, MnO(s) (R, Sr)₃ (rare earth with which R contains Y and Sc), and those related compounds are desirable. As for a conductive metal or a conductive metallic oxide, it is desirable that the specific resistance in bulk is 10⁻⁵ - 10⁻²ohmcm. Moreover, as for the specific resistance as a thin film, it is desirable that they are 10⁻⁵ - 10⁻²ohmcm. Moreover, a superconducting material is sufficient.

[0094] These conductive epitaxial thin films make the lattice constant of the ferroelectric layer formed on a conductive epitaxial thin film, and their lattice constant match preferably, and play the role which forms a crystalline high ferroelectric layer while they function as an electrode. For this reason, as for a

metal-electrode thin film or a conductive oxide film, what is excellent in crystallinity and surface flat nature is desirable. A metal-electrode thin film or a conductive oxide film has a cubic (100), a tetragonal phase (001), a prismatic crystal (001), or the desirable crystal of monoclinic system (001) orientation, and it is desirable such single orientation and especially its thing [an epitaxial film] further.

[0095] Although the thickness of a conductive epitaxial film changes with uses, about 50-150nm is preferably desirable 5-500nm as aforementioned. A thin thing is good for the grade which does not spoil the crystallinity of a conductive epitaxial film, and front-face nature. Moreover, when operating especially a conductive epitaxial film as an electrode, an about 50-500nm thing is desirable.

[0096] Although neither of the cases needs to use the 1st and 2nd epitaxial films as a ground layer and the material which can grow epitaxially is also on the ground layer of only the 1st epitaxial film, since a ground is a perovskite structure when the oxide thin film of a laminated structure is used as a ground layer, a still more nearly quality orientation film is obtained on it.

[0097] The substrate for electron devices of this invention is the large area substrate which has the uniform above-mentioned laminating thin film, 10cm² [for example,]. It can have the above substrate area. Thereby, not only a substrate but the electron device manufactured using this substrate will become very cheap compared with the former. In addition, although there is especially no upper limit of the area of a substrate, in the present condition, the semiconductor process which used 2 inches - 8 inches Si wafer, especially a 6 inch type are in use, and can respond to this. Moreover, even if it is not whole Si wafer surface, it is in a 2-8 inch substrate, and it is possible to choose with a mask etc. partially and to obtain a laminating thin film.

[0098] Next, the formation method of the oxide thin film of this invention is explained in detail.

[0099] In addition, in enforcing the formation method of this invention, it is desirable to use vacuum evaporationo equipment 1 as shown in drawing 1 .

[0100] Vacuum evaporationo equipment 1 has vacuum tub 1a, and the electrode holder 3 which holds the single crystal substrate 2 in the lower part is arranged in this vacuum tub 1a. It connects with the motor 5 through the axis of rotation 4, and can rotate by this motor 5, and this electrode holder 3 can rotate now the above-mentioned single crystal substrate 2 in the substrate side. In the above-mentioned electrode holder 3, the heater 6 which heats the single crystal substrate 2 is built in.

[0101] Vacuum evaporationo equipment 1 is equipped with the oxidizing gas feeder 7 again, and, as for the oxidizing gas feed hopper 8 of this oxidizing gas feeder 7, the above-mentioned electrode holder 3 is arranged immediately caudad. As for a oxidizing gas, the partial pressure is made high by about two single crystal substrate by this. It is a electrode holder 3, and also, below, the Ba evaporator 9, the Ti evaporator 10, the Zr evaporator 11, and the rare-earth-metal element (Sc and Y are included) evaporator 12 are arranged. The energy feeders (an electron ray generator, resistance heating equipment, etc.) for supplying the energy for evaporation to the source of a metal at everything but each source of a metal are arranged at these Ba evaporators 9, the Ti evaporator 10, the Zr evaporator 11, and the rare-earth-metal element (Sc and Y are included) evaporator 12. In addition, in drawing, P is a vacuum pump.

[0102] In the formation method of the laminating thin film of this invention, Si single crystal substrate is first set to the above-mentioned electrode holder. At this time, as a single crystal substrate, the single crystal substrate of Si is used and a field (100) is chosen as a substrate front face in which the target oxide thin film is formed. It is for considering as the single crystal which grew epitaxially the functional film formed on a substrate front face, and moreover making a crystal into a suitable direction. In addition, as for a substrate front face, it is desirable to carry out etching washing of the front face using the wafer of a mirror finish. Ammonium-fluoride solution etc. performs etching washing 40%.

[0103] On this substrate, the epitaxial film which makes ZrO₂ a principal component by the method which these people already proposed as Japanese Patent Application No. No. 93024 [seven to] is formed, and it considers as an oxide thin film.

[0104] In the formation method of the oxide thin film of this invention, the method stated to the above-mentioned applied patent can be used. Hereafter, first, the formation method of an oxide thin film is explained and the formation method of the orientation thin film formed on it at the degree is explained

further.

[0105] Here, it is ZrO₂ as an oxide thin film. It is BaTiO₃ as a thin film and an orientation thin film. It explains taking the case of a thin film.

[0106] First, the formation method of an oxide thin film is explained. In this method, a single crystal substrate is first set to the above-mentioned electrode holder. Si single crystal substrate which it defecated is the purpose which protects this since reactivity is very high, and ZrO₂. It is the purpose into which the good epitaxial film made into a principal component is grown up, and surface treatment of the substrate front face of Si single crystal substrate is carried out as follows.

[0107] First, Si single crystal substrate which defecated the substrate front face is arranged in a vacuum tub, and it heats, introducing a oxidizing gas, and Si oxide layer is formed in Si single crystal substrate front face. as a oxidizing gas -- oxygen, ozone, atom-like oxygen, and NO₂ etc. -- it can use Since the substrate front face of Si single crystal substrate which it defecated is extremely rich in reactivity as described above, it protects Si single crystal substrate front face from a rearrangement, contamination, etc., using this as a protective coat. As for the thickness of the above-mentioned Si oxide layer, it is desirable to be referred to as about 0.2-10nm. 0. In less than 2nm, it is because protection of Si front face is imperfect. The reason for having set the upper limit to 10nm is mentioned later.

[0108] The above-mentioned heating is held to the temperature of 300-700 degrees C about 0 to 10 minutes, and is performed to it. At this time, a programming rate is carried out in about 30-70 degrees C/minute. If temperature is too high, or formation of Si oxide film will become inadequate if a programming rate is too quick, and the holding time is too long in temperature being too low conversely, Si oxide film will be too thick.

[0109] When using oxygen as a oxidizing gas, as for introduction of a oxidizing gas, it is desirable to make the inside of a vacuum tub into the vacuum of about 1×10^{-7} to 1×10 to 4 Torrs at the beginning, and to make it the oxygen tension of the atmosphere near the Si single crystal substrate set to about 1×10 to 4 or more Torrs at least by introduction of a oxidizing gas. Although the upper limit of the oxygen tension in the case of processing in a vacuum tub is about 1×10 to 1 Torr, you may form Si oxide film by heating and oxidizing thermally in air.

[0110] It heats in a vacuum after the above-mentioned process. Since Si surface crystal is protected by the protective coat, it reacts with the hydrocarbon which is residual gas, and does not have contamination of a SiC film being formed.

[0111] As for especially heating temperature, it is desirable to consider as 700-1100 degrees C 600-1200 degrees C. 1x1 structure later mentioned on Si single crystal substrate front face as it is less than 600 degrees C is not acquired. If it exceeds 1200 degrees C, protection of Si surface crystal by the protective coat will not be enough, and the crystallinity of Si single crystal substrate will be confused.

[0112] Zr, a oxidizing gas or Zr and the rare earth metal, and a oxidizing gas are supplied to a front face, performing such heating. Metals, such as Zr, return and remove the protective coat by Si oxide formed at the last process in this process. The surface structure of 1x1 is formed in Si surface crystal front face exposed simultaneously of Zr, oxygen or Zr and a rare-earth-metal element, and oxygen. The oxygen tension of the atmosphere near the Si single crystal substrate at this time has desirable 1×10 to 4 or more Torrs thing it is made to be set to about 1×10 to 1 or less Torr.

[0113] The pattern of the image by RHEED can investigate a surface structure. For example, when this invention is the surface structure of 1x1 made into the purpose, the direction of electron ray incidence serves as a perfect streak pattern of the 1 time period C1 as shown in (a) of drawing 2 by [110], and serves as the pattern completely same as for [1-10] in the direction of incidence. On the other hand, in the case of a field (100), Si single crystal clean surface serves as 1x2, 2x1, or 1x2 and the surface structure in which 2x1 is intermingled. In such a case, the pattern of a RHEED image turns into a pattern with the 1 time period C1 as shown in (b) of drawing 2 by the direction of incidence of an electron ray [110], either of [1-10], or both, and the double-precision period C2. the surface structure of 1x1 of this invention -- setting -- the pattern of Above RHEED -- seeing -- the direction of incidence -- [110] and [1-10] -- it is both and the double-precision period C2 of (b) of drawing 2 is not seen

[0114] Moreover, Si (100) clean surface may show 1x1 structure. Although our experiment was also

observed several times, the conditions which show 1x1 are indefinite, and it is impossible in the present condition to obtain 1x1 with stably sufficient repeatability in respect of Si pure.

[0115] 1x2, 2x1, and 1x1 -- it is easy to be polluted with an elevated temperature among a vacuum, and Si pure side of which structure reacts with the hydrocarbon contained especially in residual gas, and forms SiC in a front face, and the crystal on the front face of a substrate is confused. Therefore, the former was impossible for forming stably 1x1 structure where it was suitable when carrying out the crystal growth of the oxide film on Si substrate.

[0116] The amount of supply of Zr or Zr, and the rare earth metal is the oxide conversion, and its about 3-7nm is especially desirable 0.3-10nm. 0. if the effect of reduction of Si oxide cannot fully demonstrate but exceeds 10nm in less than 3nm -- a front face -- the irregularity of atomic level -- generating -- being easy -- the array of a surface crystal is because there is what is been no longer 1x1 structure with irregularity. In addition, the reason for having set the desirable value of the upper limit of the thickness of the above-mentioned Si oxide layer to 10nm is that possibility that it becomes impossible to fully return Si oxide layer will come out even if it supplies a metal as mentioned above if it exceeds 10nm.

[0117] When using oxygen as a oxidizing gas, it is desirable to supply about 2-50cc /a minute. The amount of optimal oxygen is decided by the size of a vacuum tub, and the factor of a pumping speed and others, and calculates the optimal flow rate beforehand.

[0118] The reason for performing the above Si substrate surface treatment is as follows.

[0119] Generally the surface structure in the number atomic layer on the front face of a crystal differs from the atomic-arrangement structure of the imagination front face considered when the crystal structure of bulk (big 3-dimensional-like crystal) is cut. That is because the situation around the atom which appeared in the front face when the crystal of one side stopped there not being tends to change and it is going to be in the lower stable state of energy corresponding to this. The case where it stops at relief of an atomic position, and recombination of an atom mainly arise, and the structural change may form rearrangement structure. The former exists on almost all the crystal front face. Generally the latter forms a surface superstructure. This is called mxn structure, when setting the size of the unit vector of the surface structure of bulk to a and b and the superstructure of the size of ma and nb arises. The front face of Si (100) which it defecated serves as the complicated super-structure where 1x2 or 2x1 structure, and Si (111) front face have the big unit mesh of 7x7 or 2x8 structure. Moreover, these Si front face that it defecated is rich in reactivity, the residual gas especially hydrocarbon, and reaction in a vacuum are caused, by forming SiC in a front face, a substrate front face is polluted especially with the temperature (700 degrees C or more) which carries out epitaxial formation of the oxide thin film, and a surface crystal is confused at it.

[0120] In order to grow an oxide epitaxially on Si substrate, the structure on the front face of Si is stable, and must play the role told to the oxide film into which crystal structure information is grown up. In an oxide epitaxial film crystal, since the atomic-arrangement structure considered when the bulk crystal structure is cut turns into 1x1 structure, 1x1 stable structure is required for the complicated super-structure where the surface structure of the substrate for growing an oxide epitaxially has the big unit mesh of 1x2, 2x1, 7x7, or 2x8 structure, preferably. Moreover, in order to perform epitaxial growth at the temperature of 700 degrees C or more, it is necessary to protect Si front face which was rich in reactivity.

[0121] Next, Si single crystal substrate by which the front face was processed is used as mentioned above, and it is ZrO₂. The single orientation epitaxial film made into a principal component is formed.

[0122] This ZrO₂ In the formation of a single orientation epitaxial film made into a principal component, Si single crystal substrate which processed the front face is heated first. The heating temperature at the time of membrane formation is ZrO₂. 400 degrees C or more are desirable because of crystallization, and in order crystallinity is excellent in about 750 degrees C or more and to obtain the surface flat nature in molecule level especially further, 850 degrees C or more are desirable. In addition, the upper limit of the heating temperature of a single crystal substrate is about 1300 degrees C.

[0123] Subsequently, while heating Zr, evaporating it with an electron beam etc. and supplying a substrate front face, rare earth elements are supplied to a substrate front face a oxidizing gas and if

needed, and the thin film which makes ZrO₂ a principal component is formed. 0.01 or more nm/s of 0.03 or more nm/s of membrane formation speed is 0.05 or more nm/s still more preferably more preferably, and they is 0.10 or less nm/s still more preferably 0.50 or less nm/s more preferably 1.00 or less nm/s. If membrane formation speed is too slow, it will become difficult to keep membrane formation speed constant, on the other hand, if membrane formation speed is too quick, the crystallinity of the thin film formed will become bad and irregularity will arise on a front face.

[0124] For this reason, ZrO₂ In advance of the vacuum evaporationo of a thin film, it evaporates how much around unit time according to the electric-energy conditions added to the source of vacuum evaporationo, and Zr metal and a rare-earth-metal element measure whether those metals and the vacuum evaporationo film of an oxide are formed by the thickness gage installed near the substrate in a vacuum deposition tub, and proofread it. as the above-mentioned oxidizing gas -- oxygen, ozone, atom-like oxygen, and NO₂ etc. -- it can use Here, it explains as using oxygen below. By the nozzle prepared in the vacuum deposition tub, exhausting the inside of a tub continuously with a vacuum pump, by 2-50 cc/, oxygen makes 5-25 cc oxygen gas for /inject continuously preferably, and even if few [in a vacuum tub], it makes the oxygen atmosphere of about 10-3 to 10 to 1 Torr near the single crystal substrate. The amount of optimal oxygen is decided by the size of a chamber, and the factor of a pumping speed and others, and calculates the suitable flow rate beforehand. The upper limit of oxygen gas pressure was set to 10-1Torr for carrying out the vacuum evaporationo of the vapor rate uniformly here, without degrading the source of a metal in the evaporation source in this vacuum tub. Furthermore it faces introducing oxygen gas into a vacuum deposition tub, and oxygen gas is injected from the near on the front face of a single crystal substrate, it can be good to build the atmosphere of high oxygen tension only near near the single crystal substrate, and, thereby, the reaction on a substrate can be promoted more in the few amount of oxygen introduction. At this time, since the inside of a vacuum tub is exhausted continuously, almost all the portions of a vacuum tub are 10-4 - 10-6 Torr. It has a low pressure.

[0125] Moreover, 1cm² of a single crystal substrate Although oxidation reaction can be promoted on a single crystal substrate by this method in the narrow field of a grade, substrate area is 2 10cm. Film production by the large area is attained by rotating a substrate like drawing 1, in order to form membranes in a big single crystal substrate area which is the above of 2 inches, for example, a diameter, and supplying a hyperoxia partial pressure all over a substrate. At this time, the rotational frequency of a substrate is 10rpm. It is desirable that it is above. When a rotational frequency is late, it is for the distribution of thickness to arise in a substrate side. Especially the upper limit of the rotational frequency of this substrate is usually mechanism top 120rpm of vacuum devices, although there is nothing. It is a grade.

[0126] Furthermore, the epitaxial film which makes this ZrO₂ a principal component is used as a vacuum evaporationo substrate, BaTiO₃ film which is an orientation thin film further, SrTiO₃ film, or the dissolution body membrane of BaTiO₃ is formed, and how to obtain a laminating thin film is explained. Here, it explains taking the case of BaTiO₃. The above-mentioned vacuum evaporationo substrate which membrane formation of an oxide thin film completed is arranged and heated in the vacuum tub. It continues heating, introducing a oxidizing gas.

[0127] Subsequently, it evaporates by heating Ba with an electron beam etc. Ba metal and a oxidizing gas are supplied to a single crystal substrate. Also supplying Ti by the same method simultaneously, the amount of supply is Ba:Ti=1:1. It is made to become and a BaTiO₃ epitaxial thin film is obtained. Here the temperature of the vacuum evaporationo substrate at the time of membrane formation and the Ba/Ti amount-of-supply ratio in early stages of membrane formation The stacking tendency of BaTiO₃ film is affected and the field orientation relationship of a BaTiO₃ epitaxial crystal is BaTiO₃(001)// Zr_{1-x}R_xO₂. - delta(001)// Si (100), And BaTiO₃[100]// Zr_{1-x}R_xO₂ - In order to form by delta[100]// Si [010], the heating temperature at the time of BaTiO₃ membrane formation has preferably desirable 900-1200 degrees C 800-1300 degrees C. It is within the limits of 0-1nm thickness the early stages here of growth.

[0128] As for the Ba/Ti amount-of-supply ratio in early stages of growth, it is desirable 0-1, and to be

preferably referred to as 0-0.8 by the mole ratio. It is shown that the reason which the Ba/Ti ratio set to 0 here may supply only Ti in early stages of growth. the reason has too low heating temperature, or BaTiO₃ which will be formed if the Ba/Ti ratio in early stages of growth is not suitable again is taken as the purpose (001) orientation -- not but (110) or it becomes orientation -- or (001) Orientation BaTiO₃ thin film (110) Orientation will be intermingled. When an early Ba/Ti ratio is too large, supplied Ba is ZrO₂ of a ground. BaTiO₃ which reacts and has the target orientation It is no longer obtained. Ba and ZrO₂ In order to avoid a reaction, it is desirable to **** to overTi in early stages of growth. If temperature is too high, counter diffusion of the cascade screen will be carried out, and crystallinity will fall. As for membrane formation speed, considering as 0.100 - 0.500 nm/s is preferably desirable 0.05 to 1.00 nm/s. If the reason is too late, it will oxidize by the oxygen which the metaled evaporation source introduced, a vapor rate will become unstable, and composition of it will be impossible for regularity. Moreover, if too quick, the crystallinity of the thin film formed will be bad and unevenness will arise on a front face. For this reason, in advance of the vacuum evaporationo of BaTiO₃ thin film, it evaporates how much around unit time according to the electric-energy conditions added to the source of vacuum evaporationo, and Ba metal and Ti metal measure whether those metals and the vacuum evaporationo film of an oxide are formed by the thickness gage installed near the substrate in a vacuum deposition tub, and proofread it. In addition, although A site metal and B site metal exist as everyone knows also in other perovskites or a tungsten bronze, as for early supply, it is desirable at a perovskite to make it 0-1, and A/B especially set to 0-0.5 by zero to 0.8 and the tungsten bronze.

[0129] as the above-mentioned oxidizing gas -- oxygen, ozone, atom-like oxygen, and NO₂ etc. -- it can use Here, it explains as using oxygen below. By the nozzle prepared in the vacuum deposition tub, exhausting the inside of a tub continuously with a vacuum pump, by 2-50 cc/, oxygen makes 5-25 cc oxygen gas for /inject continuously preferably, and even if few [in a vacuum tub], it makes the oxygen atmosphere of about 10-3 to 10 to 1 Torr near the single crystal substrate. The amount of optimal oxygen is decided by the size of a chamber, and the factor of a pumping speed and others, and calculates the suitable flow rate beforehand. The upper limit of oxygen gas pressure was set to 10-1Torr for carrying out the vacuum evaporationo of the vapor rate uniformly here, without degrading the source of a metal in the evaporation source in this vacuum tub. Furthermore it faces introducing oxygen gas into a vacuum deposition tub, and oxygen gas is injected from the near on the front face of a single crystal substrate, it can be good to build the atmosphere of high oxygen tension only near near the single crystal substrate, and, thereby, the reaction on a substrate can be promoted more in the few amount of oxygen introduction. At this time, since the inside of a vacuum tub is exhausted continuously, almost all the portions of a vacuum tub have a low pressure of 10-4 - 10-6Torr.

[0130] Moreover, 1cm² of a single crystal substrate Although oxidation reaction can be promoted on a single crystal substrate by this method in the narrow field of a grade, substrate area is 2 10cm. Film production by the large area is attained by rotating a substrate like drawing 1, in order to form membranes in a big single crystal substrate area which is the above of 2 inches, for example, a diameter, and supplying a hyperoxia partial pressure all over a substrate. At this time, the rotational frequency of a substrate is 10rpm. It is desirable that it is above. When a rotational frequency is late, it is for the distribution of thickness to arise in a substrate side. Especially the upper limit of the rotational frequency of this substrate is usually mechanism top 120rpm of vacuum devices, although there is nothing. It is a grade. Thus, the laminating thin film of this invention is obtained. In addition, membrane formation of a metal epitaxial film follows a conventional method.

[0131] As mentioned above, although the detail of the manufacture method was explained, since this manufacture method can be enforced especially in comparison of the conventional vacuum deposition method, the sputtering method, and the laser ablation method under the operating condition which does not have the room of mediation of an impurity so that clearly and which is moreover easy to control, it is suitable to obtain the specified substance with good repeatability and high integrity by the large area. Even if it furthermore uses MBE equipment for this method, the purpose thin film can completely be obtained similarly.

[0132] Furthermore, the orientation film of a metal orientation film, perovskite material other than

BaTiO₃, or tungsten-bronze material can be formed on it at a multilayer. In this case, an orientation film can be formed also by the vacuum deposition, the sputtering method, and the sol gel process.

[0133] In addition, you may give annealing after these orientation film formation if needed. For example, by oxide orientation films, such as Bi oxide film, although leak may increase according to an oxygen defect, by giving annealing in the oxidizing atmosphere of the air middle class, an oxygen defect can be reduced and insulation can be raised. 400-850 degrees C of annealing temperatures are 450-800 degrees C more preferably, and annealing time is for 5 - 15 minutes more preferably for [for / 1 second / -] 30 minutes. In addition, when preparing an electrode layer on an oxide orientation film, annealing may be performed before the electrode stratification and may be performed after formation.

[0134] For example, it is processed according to a semiconductor process with structure as it is, and the substrate for electron devices using the laminating oxide thin film and this which were obtained as mentioned above is conventional SiO₂. A nonvolatile memory is constituted by substituting by being constituted as the capacitor and the gate for DRAM, and also integrating with FET etc. according to a semiconductor process. An infrared sensor, an optical modulator, and optical-switch OEIC are constituted by being able to apply as a SOI device and forming the functional film of a superconductor by furthermore forming Si as a functional film on this substrate. Moreover, it is also applicable to SQUID, a Josephson device, a superconductivity transistor, an electromagnetic wave sensor, and the superconductivity wiring LSI.

[0135]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is shown and this invention is further explained to a detail.

[0136] As a single crystal substrate into which an example 1 oxide thin film is grown up, cutting and Si single crystal wafer which carried out mirror polishing were used so that the front face might turn into a field (100). The mirror-plane front face performed etching washing by ammonium-fluoride solution after [purchase] 40%. In addition, the circular substrate with a 5ohmcmP type and a diameter of 2 inches was used for Si substrate.

[0137] After fixing the above-mentioned single crystal substrate to the substrate electrode holder equipped with the rotation and the heating mechanism which were installed in the vacuum tub and exhausting a vacuum deposition tub with an oil diffusion pump to 10-6Torr, in order to protect a substrate washing side using Si oxide, it is 20rpm about a substrate. It heated at 600 degrees C, having made it rotate and introducing oxygen near a substrate at 25 cc a rate for /from a nozzle. Here, Si oxide film is formed in a substrate front face by thermal oxidation. Si oxide film with a thickness of about 1nm was formed by this method.

[0138] Subsequently, 900 degrees C was made to heat and rotate a substrate after that. A rotational frequency is 20rpm. It carried out. At this time, by introducing oxygen gas at 25 cc a rate for /from a nozzle, and evaporating Metal Zr from an evaporation source on a substrate, it converted into the thickness of Zr metallic oxide, 5nm was supplied, and Si surface treatment substrate equipped with the surface structure of 1x1 was obtained. Drawing which measured this front face by RHEED is shown in drawing 3 .

[0139] In drawing 3 , although measured in the direction of incidence [110], even if 90 degrees rotated, it was the completely same pattern. That is, it is checked that Si surface treatment substrate which carried out the stable surface structure of 1x1 is obtained.

[0140] Furthermore, it is ZrO₂ of 10nm of thickness by supplying Metal Zr from an evaporation source at this Si surface treatment substrate top, after the substrate temperature of 900 degrees C and the rotational frequency have introduced oxygen gas at 25 cc a rate for /from 20rpm and the nozzle. The film was obtained on the aforementioned processing substrate.

[0141] The result of the X-ray measured about the obtained thin film is shown in drawing 4 . In drawing 4 , it is ZrO₂. The peak (002) is observed clearly. ZrO₂ It turns out that the crystal film which carried out orientation in the direction reflecting the crystal structure and symmetric property strongly is obtained. the peak seen all over drawing -- the reflection only from one reflector -- it is -- especially -- ZrO₂ In a film, it turns out in the conventional example that it is the film of high crystallinity of a single

stacking tendency which is not seen. Furthermore, the half-value width of the rocking curve of this reflection is 0.7 degrees (actual measurement), and it has also checked excelling in a stacking tendency. [0142] Furthermore, the RHEED pattern of this thin film is shown in drawing 5. The direction of incidence of an electron ray showed the thing from [of Si substrate] [110]. As this result shows, the diffraction pattern on the front face of a thin film of this structure is a pattern which is completely a streak. This pattern that is completely a streak is ZrO₂. It expresses that it is what is excellent in crystallinity and front-face nature. The thing of crystallinity with the same completely said of a YSZ film and front-face nature was obtained. However, ZrO₂ The film showed 5 times as many high resistance as this compared with YSZ, and excelling in insulation made it clear. Moreover, the surface whole simultaneously is covered about ZrO₂ obtained film, and they are ten places and JIS. When the ten-point average of roughness height Rz (a criteria length of L:500nm) by B0610 was measured by AFM, it was [on the average / in 0.70nm and the maximum] flat at 0.95nm and the minimum on 0.80nm or less and molecule level in 0.10nm and 90% of the measurement part.

[0143] Thus, after the substrate temperature of 900 degrees C and the rotational frequency have introduced oxygen gas at 25 cc a rate for /from 20rpm and the nozzle on these vacuum evaporation substrates by using Si single crystal substrate in which ZrO₂ obtained film was formed as a vacuum evaporation substrate, they are Metal Ba and Metal Ti 1:1 By supplying from an evaporation source at a rate, it is BaTiO₃ of 300nm of thickness. The film was obtained on the aforementioned vacuum evaporation substrate. In early stages of membrane formation, it is only Ti TiO₂ After supplying 0.5nm by thickness conversion, it supplies by setting Metal Ba and Metal Ti to 1:1, and it is BaTiO₃. It is membrane formation speed further after 2nm membrane formation, using membrane formation speed as 0.05nm / s 0.2 nm/s Speed was gathered and formed.

[0144] BaTiO₃ obtained on the ZrO₂ film The result of the X-ray measured about the thin film is shown in drawing 6 . BaTiO₃ (001) and (002) the peak are clearly observed by drawing 6 . Orientation was strongly carried out in the direction reflecting the crystal structure of BaTiO₃, and symmetric property (001). It turns out that the crystal film is obtained. Especially these peaks are reflection only from one equivalent reflector, respectively, and it turns out that it is the film of high crystallinity of a single stacking tendency. Furthermore, the half-value width of the rocking curve of this reflection is 1.4 degree (actual measurement), and has also checked excelling in a stacking tendency. Moreover, BaTiO₃ measured like the above Rz of a thin film was 0.45nm or less in all the measured parts.

[0145] Furthermore, the RHEED pattern of this thin film is shown in drawing 7 . The direction of incidence of an electron ray showed the thing from [of Si substrate] [110]. As this result shows, the diffraction pattern on the front face of a thin film of this structure is a pattern which is completely a streak. This pattern that is completely a streak expresses that it is that BaTiO₃ excels [that] in crystallinity and front-face nature. ZrO₂ ZrO₂ stabilized instead of the film with a YSZ film and other rare-earth-metal elements (Sc is included) of Y It is BaTiO₃ completely similarly on a film. The film was obtained.

[0146] The cross-section transverse-electromagnetic photograph of this thin film is shown in drawing 8 . drawing -- a lower shell Si substrate, SiO two-layer, and ZrO₂ A film and BaTiO₃ It is formed in order of the film and each crystal lattice can be observed. SiO₂ A layer is an amorphous film and is ZrO₂. A film and BaTiO₃ While forming a film, it is thought that it was formed of diffusion of oxygen. This photograph to BaTiO₃ ZrO₂ It turns out that it is growing epitaxially directly that inclusion turns up. Moreover, ZrO₂ A grid and BaTiO₃ It turns out well that grid adjustment of the grid is carried out by 3:4. Moreover, BaTiO₃ which are Si substrate, the thin film which makes a principal component ZrO₂ which is an oxide thin film, and an orientation thin film The relation (namely, field orientation relationship) of the crystal face of a thin film A transverse-electromagnetic image, an X diffraction, and RHEED Shell BaTiO₃(001)// Zr_{1-x}R_xO₂ - Being formed by delta(001)// Si (100), and BaTiO₃ [100]//Zr_{1-x}R_xO₂-delta[100]// Si [010] is checked. BaTiO₃ thin film obtained by this invention is BaTiO₃(001) which grew epitaxially on Si substrate. As a thin film, it realizes for the first time. Furthermore, it is SrTiO₃. And BaTiO₃ SrTiO₃ When it produced also about the solid solution using the same method and an X diffraction and RHEED estimated, the completely same epitaxial film was

obtained.

[0147] Moreover, obtained BaTiO₃ About the used laminating thin film, when specific inductive capacity was measured, 1000 showed the high value. Moreover, when Pt electrode is formed in a cascade-screen front face, aluminum electrode is formed in Si substrate and a C-V property is measured, a hysteresis as shown in drawing 9 is acquired, and a hysteresis band is 0.2V, namely, it means that the memory window of 0.2V was obtained.

[0148] Furthermore this property was used, the element which used the laminating thin film for the gate oxide film of FET was produced, and memory operation was checked.

[0149] Thickness of BaTiO₃ is set to 50nm in the example 2 above-mentioned example 1, and, for thickness, composition is Sr0.25Ba0.75Nb 2O6 at 300nm on it. SBN The thin film was formed at the substrate temperature of 800 degrees C by sputtering, and SBN (001)/BaTiO₃ (001) / laminating thin film of ZrO₂ (001)/Si (100) was obtained. The result of the X-ray measured about the thin film is shown in drawing 10 . Only reflection by the c-th page is obtained and it turns out that it is a single orientation film. Moreover, RHEED was shown in drawing 11 . A RHEED pattern is SBN obtained from these although it was not a streak. It turns out that it is the thin film in which the thin film has good crystallinity by the c-th page single orientation film. SBN is completely replaced similarly and it is composition Pb0.38Ba0.62Nb 2O3. PBN A thin film is formed and they are PBN/(001) BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100). The laminating thin film was obtained. In PBN, substrate temperature was set as 650 degrees C, and was formed. The result of the X-ray measured about the obtained thin film is shown in drawing 12 . It turns out that it is c-th page single orientation like [PBN] SBN. in addition -- what formed the SBN thin film at the substrate temperature of 900 degrees C -- the c-th page single orientation from RHEED measurement and transverse-electromagnetic evaluation -- and a crystallographic-axis orientation relationship with Si substrate -- SBN[100]// Si [010] it is -- things were understood

[0150] PZT (001)/BaTiO₃ (001) / laminating thin film of ZrO₂ (001)/Si (100) was obtained like example 3 example 2. Thickness of BaTiO₃ is set to 50nm, and it is PZT. Thickness was set to 300nm. PZT was annealed at 700 degrees C after formation and among air with the substrate temperature room temperature by sputtering for 10 minutes, and obtained the crystallization film.

[0151] The result of the X-ray measured about the thin film is shown in drawing 13 . Only reflection by the c-th page of PZT is obtained, and it turns out that it is a single orientation film. Moreover, the C-V property was shown in drawing 14 . This drawing shows that a hysteresis is seen and the memory window which is about 0.5V is obtained. This property was used, the element (MFIS structure) was produced for this laminating thin film as a gate oxide film of a transistor (FET), and memory operation was checked.

[0152] They are Pt (001)/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100) like example 4 example 2. The laminating thin film was obtained. Thickness of BaTiO₃ was set to 100nm, and thickness of Pt was set to 100nm. Pt was formed at the substrate temperature of 700 degrees C by vacuum evaporationo.

[0153] The result of the X-ray which measured the cross-section transverse-electromagnetic photograph about the laminating thin film about the thin film to drawing 15 again is shown in drawing 16 . Moreover, RHEED was shown in drawing 17 . Epitaxial Pt which has good membranous quality from these (001) It turns out that it is obtained. Instead of Pt, the epitaxial film which has good membranous quality like the crystal Pt similarly produced about Ir, Os, Re, Pd, Rh, Ru, and those alloys (Pt alloy is also included) was obtained.

[0154] 300nm of BaTiO(s)3 is further formed on Pt of example 5 example 4, and they are composition BaTiO₃ (001) / Pt(001)/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100). The laminating thin film was obtained. RHEED, the X diffraction, and D-E hysteresis ultimate lines of this thin film were shown in drawing 18 , drawing 19 , and drawing 20 , respectively. An X diffraction to BaTiO₃ It can check that a film is a c-th page single orientation film, and RHEED shows that the axial orientation relationships with Si substrate are BaTiO₃[100]// Si [010]. Moreover, Rz measured like the above was 0.50nm or less in all the measured parts. An D-E hysteresis is BaTiO₃. The vacuum evaporationo of the Pt electrode is carried out on a film, and it is this electrode and BaTiO₃. Pt (001) film of a membranous ground was

used as the electrode, and it measured using the SOYA tower circuit. The same electrode as D-E hysteresis measurement is used for specific inductive capacity, and it is 100kHz by the impedance analyzer. It was 1000 when measured. Furthermore this D-E hysteresis was used, the memory cell was produced on Si substrate with FET, and memory operation was checked.

[0155] SBN and PBN (it is the same as an example 2) are further formed on Pt of example 6 example 4 at the thickness of 300nm, and they are the laminating thin film of composition SBN(001)/Pt (001)/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100) and PBN/(001) Pt(001)/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100). The laminating thin film was obtained. However, SBN and substrate temperature at the time of PBN formation were made into 800 degrees C and 650 degrees C, respectively, and performed annealing processing for 10 minutes at 750 degrees C after formation and into air. RHEED, the X diffraction, and D-E hysteresis ultimate lines of a SBN thin film were shown in drawing 21, drawing 22, and drawing 23, respectively. The X diffraction of a PBN thin film was shown in drawing 24. An X diffraction shows that SBN and a PBN thin film are c-th page single orientation films. the axial orientation relationship with RHEED to Si substrate -- SBN[100]// Si [010] PBN[100]// Si [010] it is -- things were understood SBN was [200 and PBN of specific inductive capacity] 310. Furthermore this D-E hysteresis was used, the memory cell was produced on Si substrate with FET, and memory operation was checked.

[0156] BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001) / Si (100) cascade screen, and Pt (001)/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100) of an example 4 that set thickness of BaTiO₃ to 50nm in example 7 example 1 The cascade screen was produced and it considered as these substrates. However, at examples 1 and 4, it is ZrO₂. Although membranous membrane formation speed was made into 0.06 nm/s, in this example, it considered as 0.03 nm/s. Consequently, ZrO₂ The membranous above Rz was 0.80nm or less in all the measured parts, and was 0.40nm or less in 80% of the measurement part.

[0157] A substrate is heated to 700 ** in a vacuum tub, and it is 20rpm. It was made to rotate. And it is Bi₄Ti₃O₁₂ of 300nm of thickness by introducing radical oxygen gas at ten cc a rate for /from the source of efficient consumer response oxygen, and evaporating Bi₂O₃ and TiO_x (x= 1.67) from each evaporation source on a substrate. The oxide film was formed. The supply from an evaporation source is Bi₂O₃. : It carried out controlling so that the mole ratio of TiO_x is set to 2:3. This obtained the laminating thin film of Bi₄Ti₃O₁₂ / BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100), and Bi₄Ti₃O₁₂ / Pt (001)/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100).

[0158] To drawing 25, it is RHEED of Bi₄Ti₃O₁₂ / Pt(001)/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100). The result of an X diffraction is shown for a pattern in drawing 26. Obtained Bi₄Ti₃O₁₂ From an X diffraction, it is a c-th page single orientation film, and can check that it is an epitaxial film from RHEED, and the orientation relationship with Si substrate is Bi₄Ti₃O₁₂ further. It turns out that they are [100]// Si [010]. In addition, BaTiO₃ (001) Bi₄Ti₃O₁₂ formed on the film Also about the film, the result of an X diffraction and RHEED was the same.

[0159] Moreover, Pt electrode is formed in the sample front face of Bi₄Ti₃O₁₂(001)/BaTiO₃ (001)/ZrO₂(001)/Si (100) structure, aluminum electrode is formed in Si substrate, and it is C-V. When a property is measured, a hysteresis as shown in drawing 27 is acquired, and a hysteresis band is 0.3V, namely, it means that the memory window of 0.3 V was obtained. Furthermore this property was used, the element which used the laminating thin film for the gate oxide film of FET was produced, and memory operation was checked.

[0160] Example BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001) / Si (100) cascade screen, and Ir (001)/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100) of an example 4 that set thickness of BaTiO₃ to 50nm in eight examples 1 The cascade screen was produced and these were made into the substrate. However, ZrO₂ of these substrates Membranous formation conditions presupposed that it is the same as that of an example 7.

[0161] A substrate is heated to 700 ** in a vacuum tub, and it is 20rpm. It was made to rotate. And radical oxygen gas is introduced at ten cc a rate for /from the source of efficient consumer response oxygen, and they are Bi₂O₃, Sr metal, and Nb₂O₅ on a substrate. By making it evaporate from each evaporation source, the Bi₂SrNb₂O₉ oxide film of 300nm of thickness was formed. The supply from an evaporation source is Bi₂O₃. : It carried out controlling so that the mole ratio of Sr:Nb₂O₅ is set to

1:1:1. This obtained the laminating thin film of O₉/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100), and 2O₉/Ir (001)/BaTiO₃ (001) of Bi₂SrNb₂Bi₂SrNb(s) / ZrO₂ (001)/Si (100).

[0162] To drawing 28 , it is RHEED of Bi₂SrNb₂O₉ / Ir(001)/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100). The result of an X diffraction is shown for a pattern in drawing 29 . Obtained Bi₂SrNb₂O₉ can check that it is a c-th page single orientation film, and is an epitaxial film from RHEED from an X diffraction, and it turns out further that the orientation relationships with Si substrate are Bi₂SrNb₂O₉[100]// Si [010]. BaTiO₃ (001) Also about 2OBi₂SrNb₉ film formed on the film, the result of an X diffraction and RHEED was the same.

[0163] Moreover, Bi₂SrNb₂O₉(001)/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100) Among air, the sample of structure is formed in a front face after 650 degrees C and annealing during 10 minutes, aluminum electrode is formed in Pt electrode and Si substrate, and it is C-V. When a property is measured, a hysteresis as shown in drawing 30 is acquired, and a hysteresis band is 0.35V, namely, it means that the memory window of 0.35V was obtained Furthermore this property was used, the element which used the laminating thin film for the gate oxide film of FET was produced, and memory operation was checked.

[0164] in addition -- the perovskite film of others [effect / above] other than the above, a tungsten-bronze film, or other conductive epitaxial layers and oxide thin films of the quality of the material other than the above -- the same -- realization -- the bottom

[0165]

[Effect of the Invention] The manufacture method by this invention is epitaxially grown BaTiO (001)3. It is ZrO₂ about c plane orientation simple perovskite thin films, such as a thin film, etc. It makes it possible to obtain on Si substrate through the oxide thin film made into a principal component. It is the operating condition without the room of mediation of an impurity which is moreover easy to control, and it can form in the large area of the whole substrate surface with a diameter of 2 inches or more with sufficient repeatability quality further, and utility value is industrially high. Specifically, it is processed according to a semiconductor process by the laminating diaphragm structure as it is, and is conventional SiO₂. It can constitute as the capacitor and the gate for DRAM by substituting. Non-volatile memory, an infrared sensor, an optical modulator, an optical switch, OEIC and SQUID, a Josephson device, a superconductivity transistor, an electromagnetic wave sensor, and the superconductivity wiring LSI are producible by being able to apply as a SOI device and using the property of a ferroelectric and a superconductor by furthermore forming Si as a functional film on this substrate.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] The electron device which formed the superconductivity film or the dielectric film on the semiconducting-crystal substrate which is mainly Si single crystal substrate, and was integrated is devised. By combining a semiconductor, a superconductor, or a dielectric, the dielectric separation LSI by still higher LSI of a degree of integration and SOI technology, a nonvolatile memory, an infrared sensor, an optical modulator and an optical switch, OEIC (opto-electronic integrated circuit : opto-electronic integrated circuits), etc. are made as an experiment in the combination of a semiconductor and a superconductor with semiconductors, such as SQUID, a Josephson device, a superconductivity transistor, an electromagnetic wave sensor, and the superconductivity wiring LSI, and the dielectric.

[0003] In the semiconductor device using these superconductors material or dielectric materials, in order to secure the optimal device property and its repeatability, it is required to use a single crystal as superconductor material and dielectric materials. In the polycrystalline substance, it is difficult to obtain a good device property because of the disturbance of the physical quantity by the grain boundary. This is the same also about a thin film material, and the superconductivity near the most perfect possible single crystal or a dielectric epitaxial film is desired.

[0004] The crystal structure of the main oxides superconductors and ferroelectrics which are applicatively worthy has taken the perovskite structure. Now, it is impossible for epitaxial growth of a perovskite type oxide to be greatly dependent on the material and crystal orientation of a substrate, and to grow a perovskite type oxide epitaxially directly to up to Si substrate. Then, YSZ (ZrO₂ -- Y) which grew epitaxially to Si substrate It is Appl.Phys.Lett., Vol.54, No.8, p.754-p.756 (1989), and Japanese to prepare the buffer layer by the doped material and to grow epitaxially on it the superconduction film of YBCO [which is a perovskite type oxide], and Bi system. Journal of Applied It is stated to Physics, Vol.27, No.4, L634-635 (1988), and JP,2-82585,A.

[0005] Especially YSZ has good Si crystal and grid adjustment of a substrate, and since grid adjustment with a perovskite crystal is also further excellent, the YSZ film on Si substrate attracts attention as buffer material of Si substrate and a perovskite crystal film from early.

[0006] however, the perovskite type oxide crystal by which direct epitaxial growth is realized in this way until now using the YSZ buffer layer -- YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO), BiSrCaCu₂O_x, and LaSrCoO₃ etc. -- it is -- it is a compound perovskite altogether A compound perovskite is K₂NiF₄ which is deformation of a simple perovskite. Type and Nd₂CuO₄ Type and Sr₃Ti₂O₇ The crystal structure of type etc. is taken. Such a compound perovskite has the strong anisotropy of an a-axis and c axis to c shaft orientations with long period structure. Therefore, a c axis stacking tendency is strong, and it is easy to obtain the epitaxial film of c axis orientation, using a substrate as the c-th page.

Appl.Phys.Lett.57 (11) It is stated to 1161-1163 (1990). The field orientation relationship of an epitaxial film is YBCO(001)//YSZ(001)//Si (100), and YBCO[110]/YSZ[100]/Si. [010] Becoming, the unit lattice of YBCO is YSZ. 45 degrees rotates within the c-th page to a grid, adjustment of a grid can be taken, and it grows epitaxially.

[0007] However, by examination of artificers, the material based on simple perovskite structures, such

as BaTiO₃, SrTiO₃, PbTiO₃, PZT, and PLZT, is . For example, in BaTiO₃, it is YSZ about the unit lattice of BaTiO₃ like BaTiO₃(001)//YSZ(001)// Si (100), and BaTiO₃[110]/YSZ[100]/Si [010]. It is c to a grid. It was impossible for 45 degrees to have rotated in a field, to have been able to take adjustment of a grid, and to have made it grow epitaxially. Moreover, there is also no report from other researchers. [0008] The material based on simple perovskite structures, such as BaTiO₃, SrTiO₃, PbTiO₃, PZT, and PLZT, has [this] a small anisotropy at a perovskite structure with a simple unit lattice. Therefore, orientation (001) growth (110) of a simple perovskite structure rather than it rotates and carries out grid adjustment in a field It thinks because it becomes orientation and grid adjustment is taken. Therefore, simple perovskite structure (001) An orientation epitaxial film is not obtained.

[0009] By the way, BaTiO₃, PbTiO₃, PZT, PLZT, etc. are ferroelectrics, and can realize a nonvolatile memory by combining with a semiconductor device. Although this memory uses the polarization reversal of a ferroelectric, the polarization shafts of ferroelectrics, such as BaTiO₃, PbTiO₃, PZT, and PLZT, are c shaft orientations of a perovskite structure. Therefore, in order to use the ferroelectric film of these for memory (001), it is. It is necessary to use an orientation film. However, as mentioned above, when the material of simple perovskite structures, such as BaTiO₃, PbTiO₃, PZT, and PLZT, is formed through YSZ on Si (001) The epitaxial film of orientation was not obtained until now.,

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing one example of the vacuum evaporation equipment used for the manufacture method of the substrate for electron devices of this invention.

[Drawing 2] (a) is the ** type view showing the RHEED pattern of the surface structure of 1x1, and (b) is the ** type view showing a RHEED pattern in case 2x1, 1x2, or these are being mixed.

[Drawing 3] It is the drawing substitution photograph in which the surface structure of Si substrate which has the surface structure of 1x1 formed of Zr metal and oxygen is shown, and is the diffraction pattern which shows a RHEED pattern and carried out incidence of the electron ray from Si single crystal [110].

[Drawing 4] ZrO₂ obtained on Si (100) substrate It is the X diffraction view of a membrane structure.

[Drawing 5] ZrO₂ obtained on Si (100) substrate It is the drawing substitution photograph in which the crystal structure is shown, and is drawing showing the RHEED diffraction pattern at the time of carrying out [of Si single crystal substrate] incidence of the electron ray from [110].

[Drawing 6] ZrO₂ (001)/Si (100) It is the X diffraction view of BaTiO₃ film obtained on the substrate.

[Drawing 7] ZrO₂ (001)/Si (100) It is the drawing substitution photograph in which the crystal structure of BaTiO₃ film obtained on the substrate is shown, and is drawing showing the RHEED diffraction pattern at the time of carrying out [of Si single crystal substrate] incidence of the electron ray from [110].

[Drawing 8] ZrO₂ (001)/Si (100) It is the cross-section transverse-electromagnetic photograph of BaTiO₃ film obtained on the substrate.

[Drawing 9] It is the C-V property of a BaTiO₃/ZrO₂/Si laminated structure (MOS structure).

[Drawing 10] BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100) It is the X diffraction view of the SBN film obtained on the substrate.

[Drawing 11] BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100) It is the drawing substitution photograph in which the crystal structure of the SBN film obtained on the substrate is shown, and is [110] of Si single crystal substrate. It is drawing showing the RHEED diffraction pattern at the time of carrying out incidence of the electron ray from a direction.

[Drawing 12] BaTiO₃/ZrO₂/Si (100) It is the X diffraction view of the PBN film obtained on the substrate.

[Drawing 13] BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100) It is the X diffraction view of the PZT film obtained on the substrate.

[Drawing 14] It is the C-V property of PZT(001)/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001) / Si (100) laminated structure (MOS structure).

[Drawing 15] BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100) It is the cross-section transverse-electromagnetic photograph of Pt film obtained on the substrate.

[Drawing 16] BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100) It is the X diffraction view of Pt film obtained on the substrate.

[Drawing 17] BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100) It is the drawing substitution photograph in which the

crystal structure of Pt film obtained on the substrate is shown, and is [110] of Si single crystal substrate. It is drawing showing the RHEED diffraction pattern at the time of carrying out incidence of the electron ray from a direction.

[Drawing 18] Pt (001)/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100) It is the drawing substitution photograph in which the crystal structure of BaTiO₃ film obtained on the substrate is shown, and is [110] of Si single crystal substrate. It is drawing showing the RHEED diffraction pattern at the time of carrying out incidence of the electron ray from a direction.

[Drawing 19] Pt (001)/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100) It is the X diffraction view of BaTiO₃ film obtained on the substrate.

[Drawing 20] Pt (001)/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100) It is the D-E hysteresis characteristic of BaTiO₃ film obtained on the substrate.

[Drawing 21] Pt (001)/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100) It is the drawing substitution photograph in which the crystal structure of the SBN film obtained on the substrate is shown, and is [110] of Si single crystal substrate. It is drawing showing the RHEED diffraction pattern at the time of carrying out incidence of the electron ray from a direction.

[Drawing 22] Pt (001)/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100) It is the X diffraction view of the SBN film obtained on the substrate.

[Drawing 23] Pt (001)/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100) It is the D-E hysteresis characteristic of the SBN film obtained on the substrate.

[Drawing 24] Pt (001)/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100) It is the X diffraction view of the PBN film obtained on the substrate.

[Drawing 25] Pt (001)/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100) Bi₄Ti₃O₁₂ obtained on the substrate It is the drawing substitution photograph in which the membranous crystal structure is shown, and is [110] of Si single crystal substrate. It is drawing showing the RHEED diffraction pattern at the time of carrying out incidence of the electron ray from a direction.

[Drawing 26] Pt (001)/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100) Bi₄Ti₃O₁₂ obtained on the substrate It is a membranous X diffraction view.

[Drawing 27] It is the C-V property of a Bi₄Ti₃O₁₂(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si (100) laminated structure (MOS structure).

[Drawing 28] Ir (001)/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100) It is the drawing substitution photograph in which the crystal structure of 2OBi₂SrNb₉ film obtained on the substrate is shown, and is [110] of Si single crystal substrate. It is drawing showing the RHEED diffraction pattern at the time of carrying out incidence of the electron ray from a direction.

[Drawing 29] Ir (001)/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100) It is the X diffraction view of 2OBi₂SrNb₉ film obtained on the substrate.

[Drawing 30] Bi₂SrNb₂O₉(001)/BaTiO₃ (001) / ZrO₂ (001)/Si (100) It is the C-V property of a laminated structure (MOS structure).

[Description of Notations]

1 Vacuum Evaporation Equipment

1a Vacuum tub

2 Single Crystal Substrate

3 Electrode Holder

4 Axis of Rotation

5 Motor

6 Heater

7 Oxidizing Gas Feeder

8 Oxidizing Gas Feed Hopper

9 Ba Evaporator

10 Ti Evaporator

11 Zr Evaporator

12 Rare-Earth-Metal Element Evaporator

P Vacuum pump

[Translation done.]

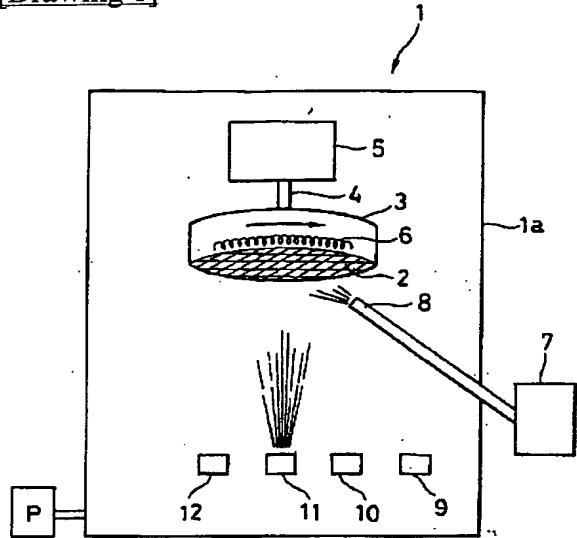
NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

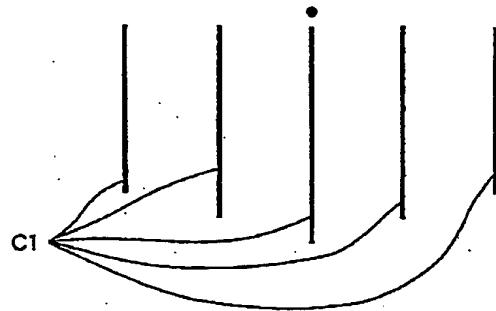
DRAWINGS

[Drawing 1]

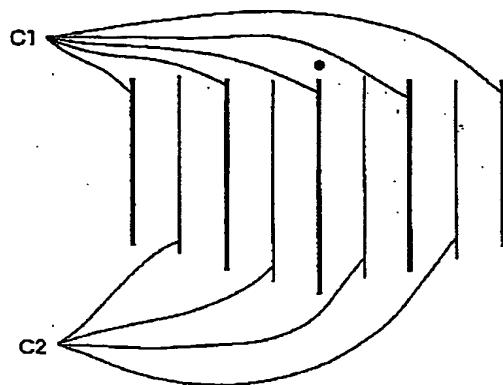


[Drawing 2]

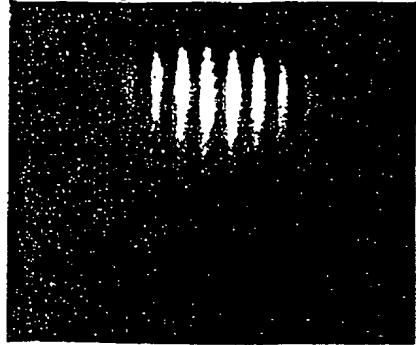
(a)



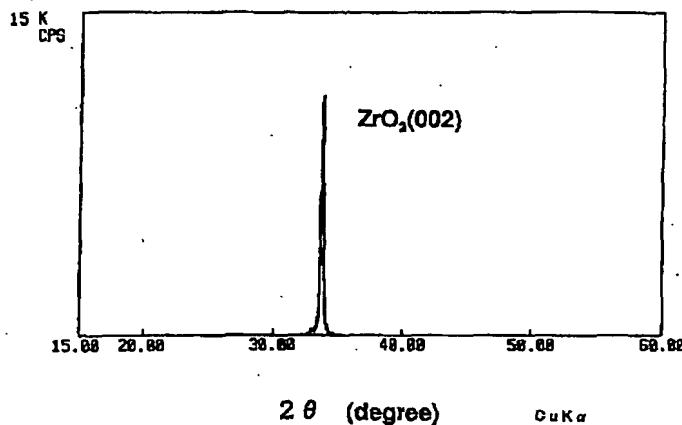
(b)



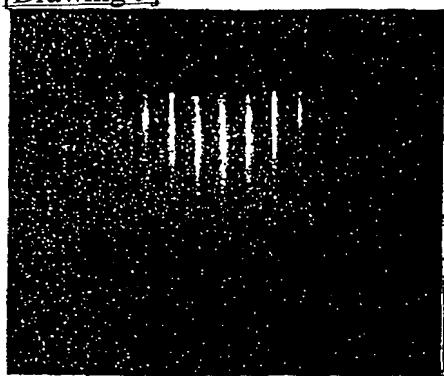
[Drawing 3]



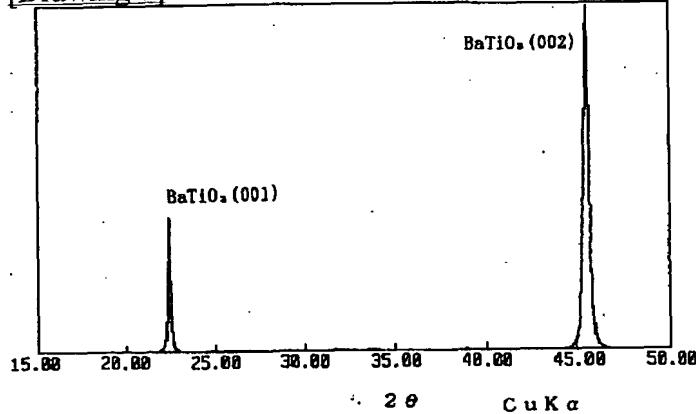
[Drawing 4]



[Drawing 5]

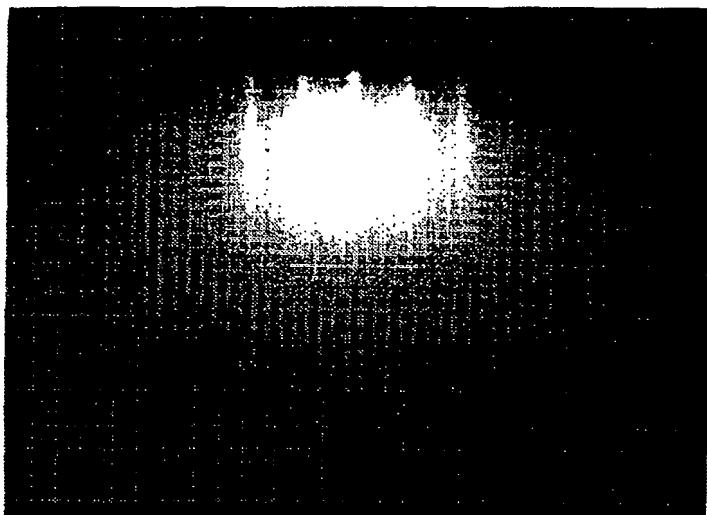


[Drawing 6]

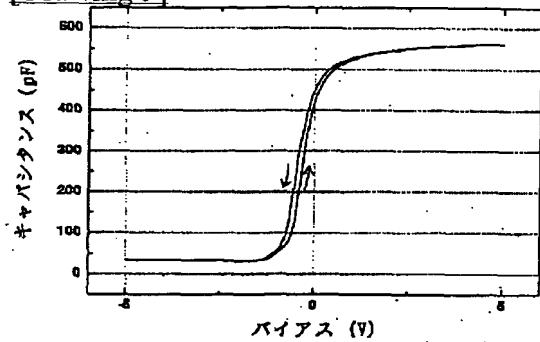


[Drawing 7]

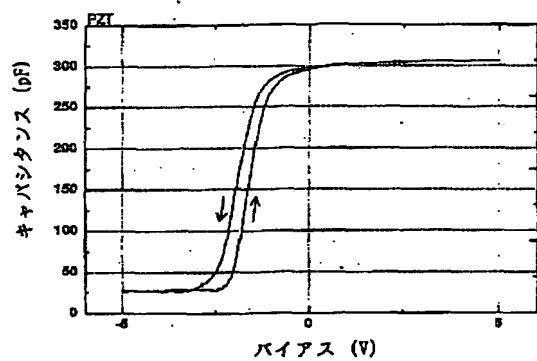
図面代用写真



[Drawing 9]



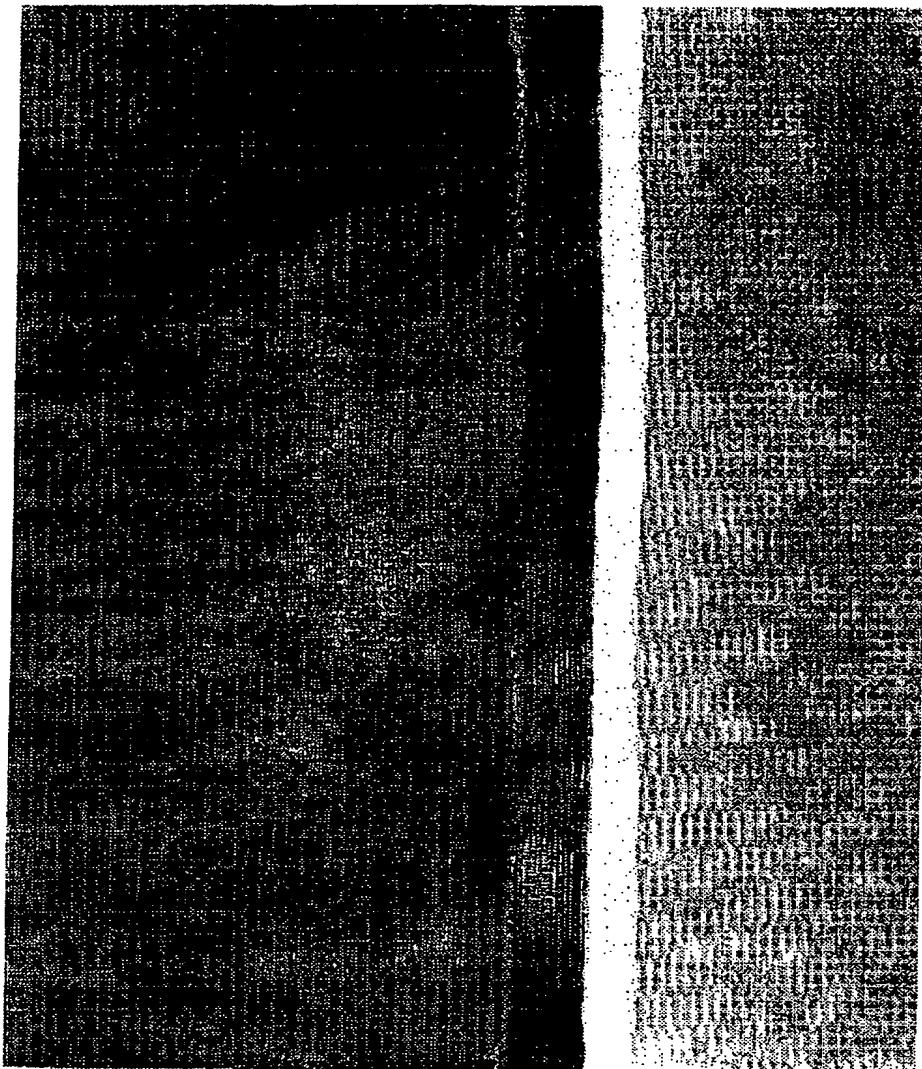
[Drawing 14]



[Drawing 8]

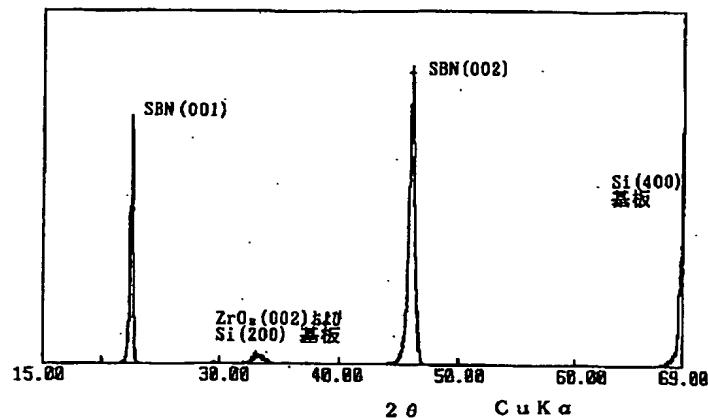


図面代用写真

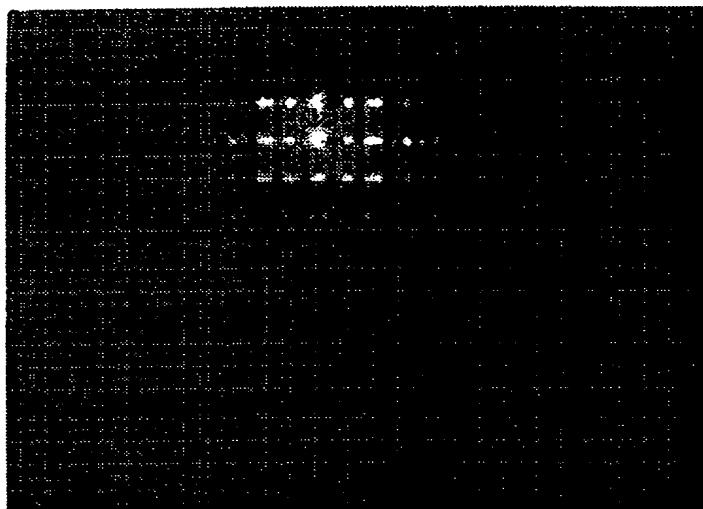


1. 300. 000×

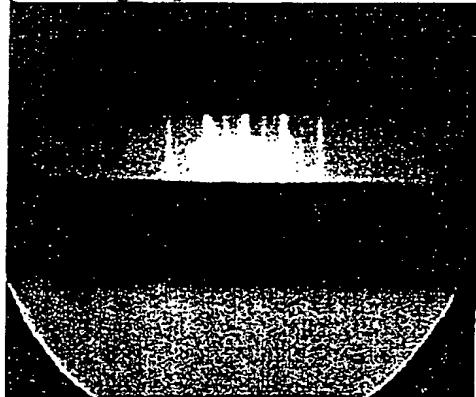
[Drawing 10]



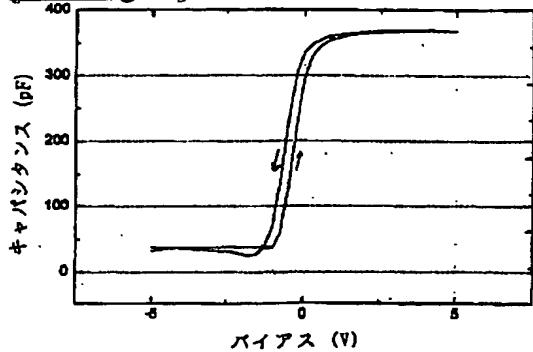
[Drawing 11] 図面代用写真



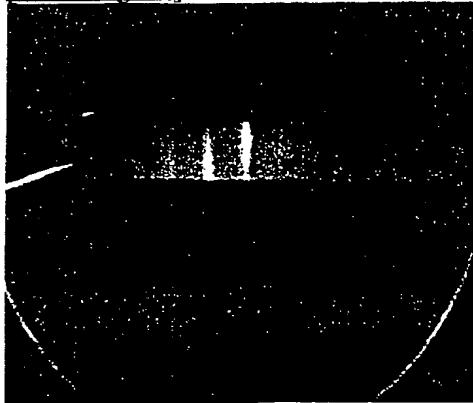
[Drawing 25]



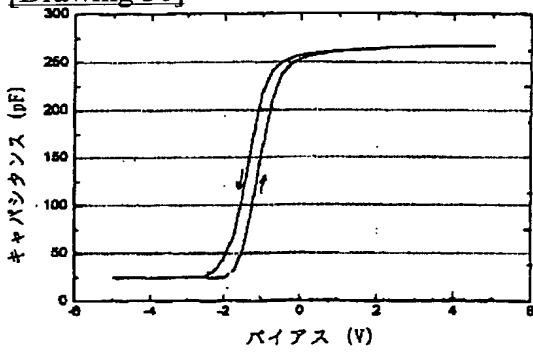
[Drawing 27]



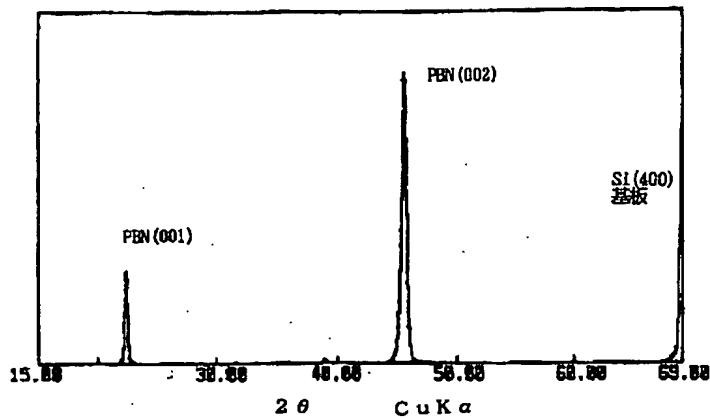
[Drawing 28]



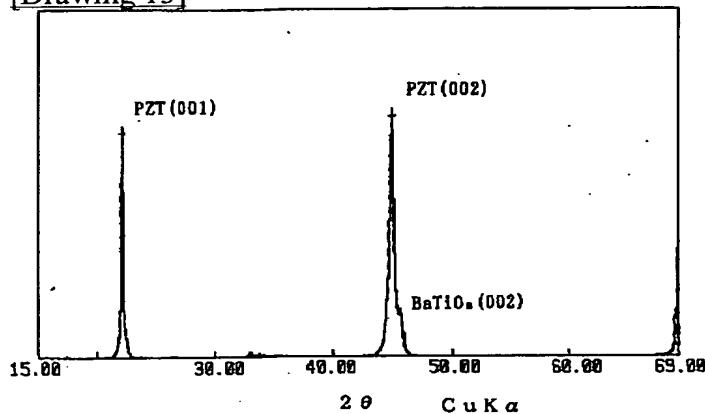
[Drawing 30]



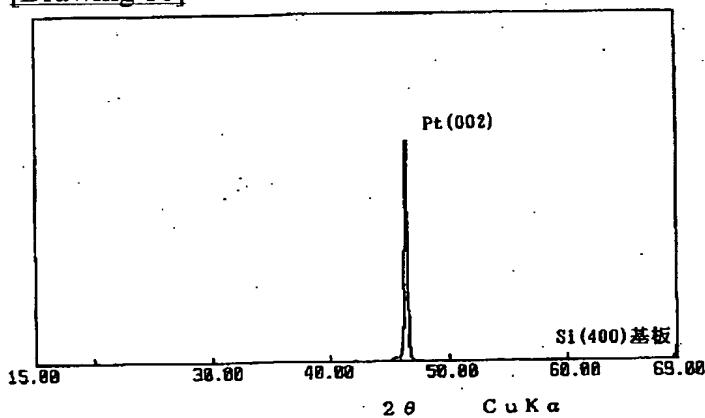
[Drawing 12]



[Drawing 13]



[Drawing 16]



[Drawing 15]



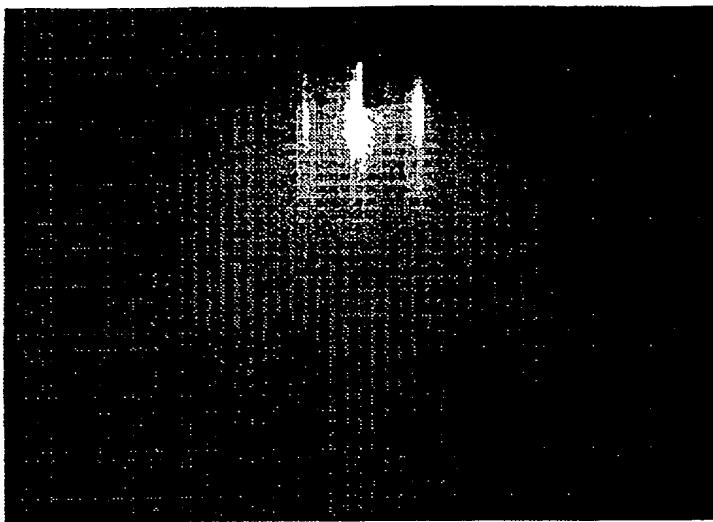
図面代用写真



140,000×

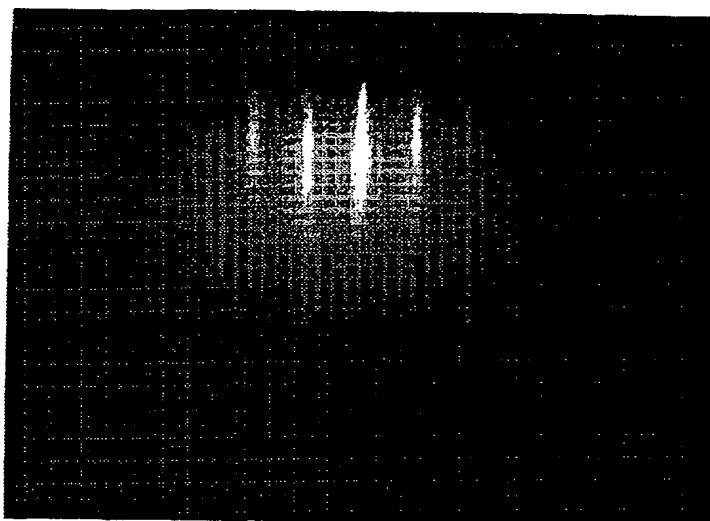
[Drawing 17]

図面代用写真

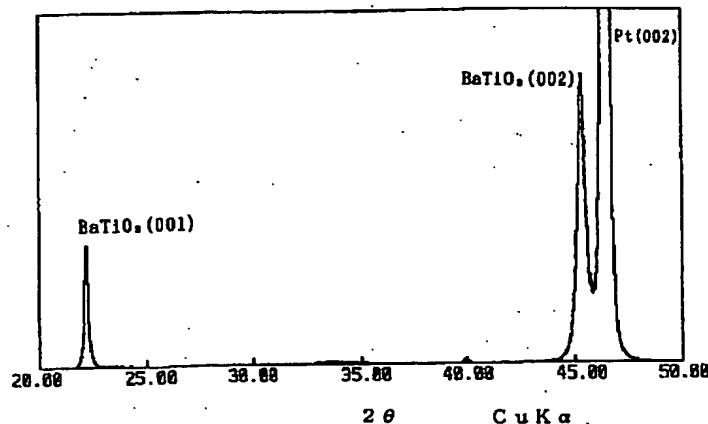


[Drawing 18]

図面代用写真

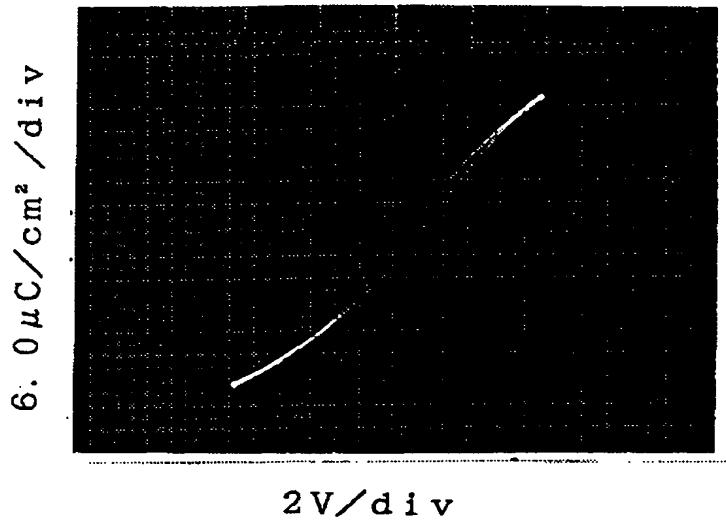


[Drawing 19]



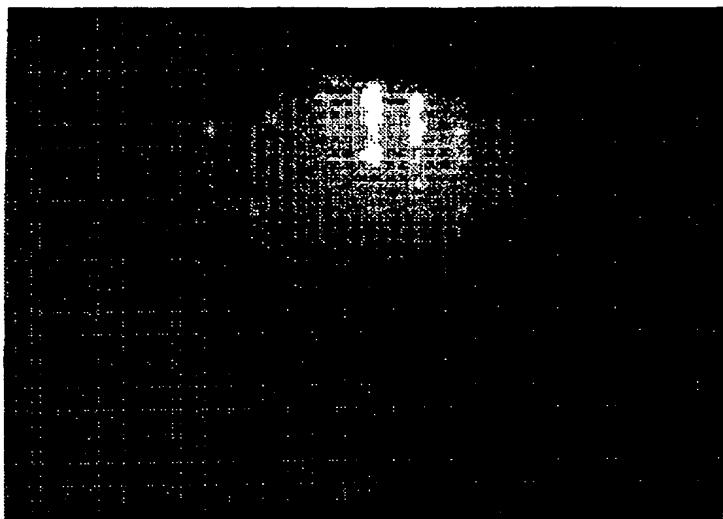
[Drawing 20]

図面代用写真

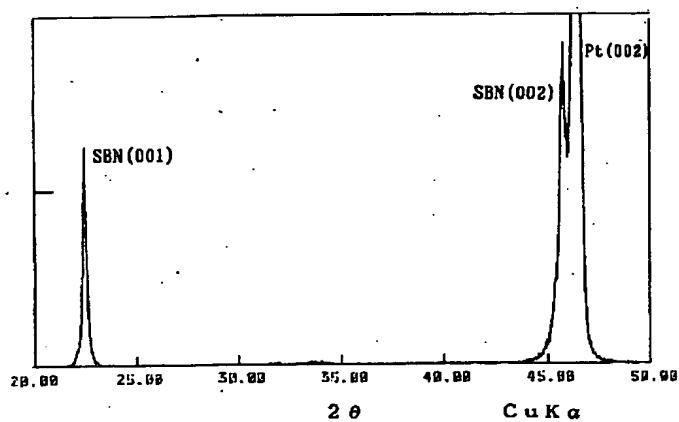


[Drawing 21]

図面代用写真



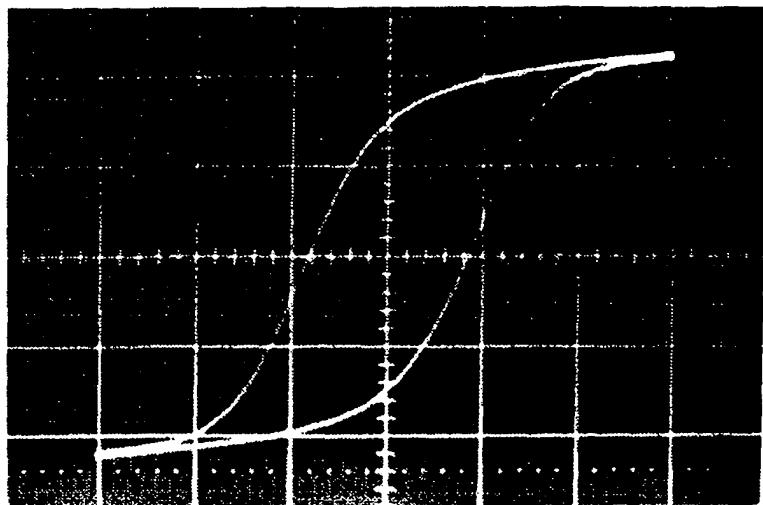
[Drawing 22]



[Drawing 23]

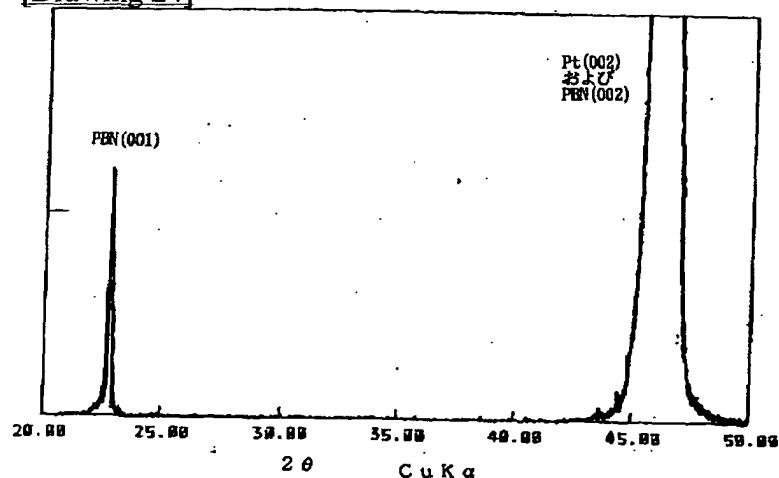
図面代用写真

6. $0 \mu\text{C}/\text{cm}^2/\text{div}$

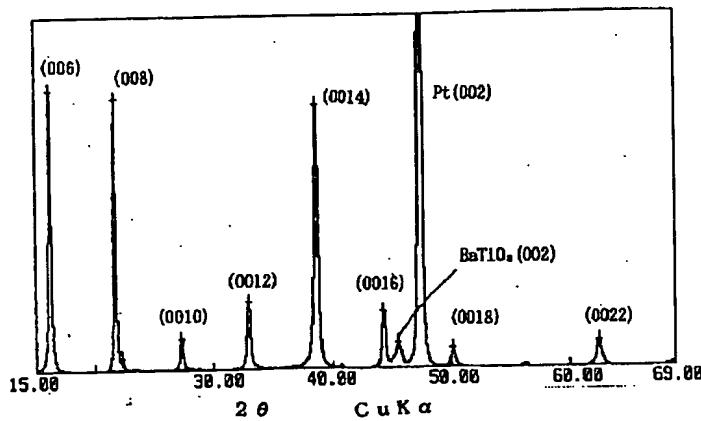


0. 5 V/div

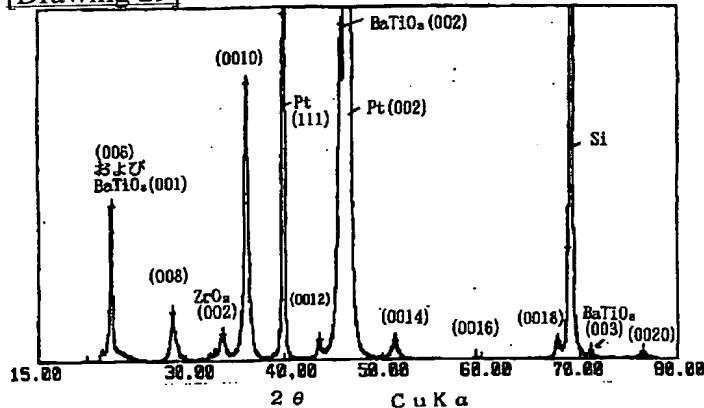
[Drawing 24]



[Drawing 26]



[Drawing 29]



[Translation done.]